



# Propriétés optiques et électroniques du diamant fortement dopé au bore

Jessica Bousquet

## ► To cite this version:

Jessica Bousquet. Propriétés optiques et électroniques du diamant fortement dopé au bore. Physique [physics]. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAY047 . tel-01281463

**HAL Id: tel-01281463**

**<https://theses.hal.science/tel-01281463>**

Submitted on 2 Mar 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique, Nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Jessica BOUSQUET**

Thèse dirigée par **Etienne Bustarret**  
et codirigée par **Thierry Klein**

préparée au sein **Institut Néel CNRS**  
et de **Ecole doctorale de Physique**

## Propriétés optiques et électroniques du diamant fortement dopé au bore

Thèse soutenue publiquement le **1 juillet 2015**,  
devant le jury composé de :

**M. Antoine GOULLET**

Professeur à Polytech Nantes, IMN, Nantes, Président

**M. François SILVA**

Ingénieur Chercheur au CNRS, Ecole Polytechnique, Palaiseau, Rapporteur

**M. Alain PAUTRAT**

Chargé de Recherche au CNRS, CRISMAT, Caen, Rapporteur

**M. François LEFLOCH**

Ingénieur Chercheur, LATEQS, INAC, CEA, Grenoble, Examineur

**M. Etienne BUSTARRET**

Directeur de recherche au CNRS, Institut Néel, Grenoble, Examineur

**M. Thierry KLEIN**

Professeur de l'Université Grenoble Alpes, Institut Néel, Grenoble, Examineur

**M. David EON**

Enseignant-Chercheur, Institut Néel, Grenoble, Invité





*A la bonne votre...*





## Remerciements

La rédaction du manuscrit que vous tenez entre les mains (ou sous la flèche de votre souris) est le fruit d'un travail de longue haleine, semé de rebondissements, et particulièrement fournis en résultats durant la dernière année. La mise en ordre et la condensation de ces derniers en un manuscrit n'a donc pas été chose aisée. Ainsi, restais je, à l'heure de la mise en place du plan, intimement persuadée que les remerciements seraient la section la plus facile à rédiger... Et pourtant, maintenant que j'y suis, je réalise à quel point cet exercice est délicat. Parce que chacune des personnes m'ayant accompagné durant cette période mériterait un paragraphe entier... Je tenterai cependant d'être concise.

Je remercie chaleureusement Antoine Goullet, François Silva, Alain Pautrat et François Lefloch d'avoir accepté de prendre de leur temps afin d'évaluer mon travail de thèse. Le regard d'expert qu'ils ont porté sur mes travaux ainsi que les conseils qu'ils m'ont procurés durant la soutenance m'ont été précieux. En particulier, les discussions que nous avons eu à cette occasion m'ont permis de prendre plus de recul sur mes résultats et ont ajouté une dimension supplémentaire à mes travaux. Je les en remercie.

Je tiens ensuite à témoigner toute ma reconnaissance envers mes deux directeurs de thèse Etienne Bustarret et Thierry Klein. Vous formez tous les deux la "team idéale de l'encadrement"! Le sujet "sur-mesure" que vous m'avez proposé répondait précisément mon goût pour la pluridisciplinarité (ou mon embarras face à la nécessité de choisir l'un ou l'autre des domaines de recherche pour trouver un sujet de thèse...). Je vous suis reconnaissante de m'avoir accordé votre confiance mais surtout de m'avoir appris à m'en accorder suffisamment à moi-même afin de valoriser mes résultats et envisager les "aléas de la Physique Expérimentale" avec plus de flegme (enfin pour le flegme... je pense que je suis en bonne voie!). Vous avez fait preuve, tout deux, d'une patience infinie face à mes assauts répétés de questions (et mes petits problèmes de mémoire) et avez toujours été présent pour moi alors même que vos emplois du temps étaient plus que chargés. Pour cela je vous en remercie! Merci à toi Etienne pour tes conseils, toujours judicieux et posés, prodigués lors de mes nombreuses crises de paniques lorsque je venais te voir dans ton bureau à coup de *"Etienne, ça va vraiment pas là! Je crois que tout ce que j'ai fait est faux!"*. Grâce à toi, j'ai pu trouver la bonne solution à chacun de mes problèmes! Merci à toi Thierry pour ton optimisme sans limite qui m'a toujours permis d'observer le bon côté de chaque résultat négatif et apaiser ces mêmes crises de paniques. Je suis toujours ressortie de ton bureau soulagée et combative (ou persuadée d'avoir observé une transition de phase encore inconnue de la science ou autre dôme supra!) J'ai appris énormément auprès de vous deux durant ces 4 années et j'espère que nous pourrions continuer à collaborer durant mon post-doc (ou sinon, aller boire quelques bières de temps en temps; Thierry, tu m'en dois toujours une!).

Cette thèse n'aurait pas eu la même portée sans l'aide d'un certain nombre de collaborateurs qu'il est temps de remercier. Merci à François Jomard de m'avoir accueilli au GeMAC pour observer le SIMS "en action" et avoir toujours trouvé du temps pour passer mes nombreux échantillons! Merci à la "team Nanofab"; Bruno Fernandez, Gwénaëlle Julie, Sébastien Dufresnes, Thierry Crozes, Jean-François Motte et Thierry Fournier. Toujours présents au moindre souci et prêts à fournir tous les conseils nécessaires! Merci à Valérie Reita et David Jegouso pour

leur aide en spectro, Pierre Lachkar, Christine Opagiste et Klaus Hasselbach pour le PPMS et Jacques Markus pour m'avoir initié à l'art de la peinture en laque d'argent au cheveu unique et cure-dent ! Merci à Hervé Guyot et X. Blase pour leurs explications sur la théorie k.p et Thierry Grenet pour son éclairage sur le comportement de mes échantillons isolants et métalliques. Je tiens également à remercier Shimpei Ono, Benjamin Sacépé, Johanna Seidemann, Matthieu Jamet et Céline Vergnaud avec qui j'ai collaboré activement sur le dopage par effet de champ et l'injection de spin dans le diamant. Enfin, merci à Franck Balestro pour tout ses conseils de nanofabrication mais aussi pour ces petites conversations improvisées dans le couloir, autour de la Recherche (en Sciences) ou de la recherche (de Post-Doc) et l'après (oui, après la thèse alors ? Qu'est ce qu'on peut bien faire ?).

L'enseignement a pris une part importante de mon temps durant ces années et je souhaitais remercier ici Christophe Furget, Pierre Toulemonde, Signe Seidelin et Hervé Guillou pour leur aide lors des séances de TDs ou de TP. Un grand merci à Pana pour le temps qu'il m'a accordé (y compris à pas d'heure le soir) autour de problèmes de "mécanique du point et autres projets", mais aussi pour nos moultes conservations sur les quais de gares ou autour de bières au wagon bar de trains Paris-Grenoble...

J'aimerais maintenant faire le tour des membres des deux équipes au sein desquelles j'ai travaillé et avec lesquelles j'ai partagé mon quotidien durant ces 4 (4,5 paraît-il) années. Au delà de l'aspect scientifiques, je tiens à remercier l'ensemble de ces personnes, aux qualités humaines considérables, et qui m'ont permis de découvrir le milieu de la recherche dans un cadre et une ambiance dépassant toute concurrence ! Je tiens tout d'abord à remercier David Eon. Je dois t'avouer que je ne savais pas bien où te placer sur cette page (tu aurais ta place avec mes directeurs...). Toujours disponible pour les "petites questions" (qui prennent des heures entières !). Avec toi, la croissance de diamant, est facile ! L'ellipsométrie une rigolade ! Je ne saurais trouver de meilleurs mots que ceux de Clément pour te qualifier à mes yeux ; mon grand frère Scientifique ! Cela tient aussi du fait que dès mon premier jours en stage, je savais que mon encadrant d'alors (toi) était comme qui dirait, le formateur en chef de la famille Bousquet ! Un grand merci à Julien Pernot pour toute ses explications mobilité, dopage, Matlab mais surtout ses anecdotes de conf' diamant, ses recommandations de coins sympas à Barcelone et plus encore ! Merci à Pierre Giroux et David Barral les "chefs réacteurs" ainsi que Pierre Muret, Etienne Gheeraert, Frank Omnès et Hitoshi Umezawa. Les nombreuses soirées SC2G "O'Callaghan", "Hasselt" ou encore "Tête de Veau" resteront inoubliables ! Merci également à Christophe Marcenat (ton puck ADR est magique !) et ses nombreuses anecdotes, Hervé Cercellier et ses nombreuses blagues et Josef Kacmarcik. Merci à Florence Levy-Bertrand pour m'avoir remonté le moral dans les moments difficiles.

Un grand merci aux étudiants (thésards, stagiaires, anciens et nouveaux) ; Audrey, Hadrien, Bastien, Zhihua, Laurie-Amandine, Khaled, Fernando, Juliette, Cédric, Hadi, Simon et tant d'autres. Bon courage à toi Alex pour ta soutenance demain ! Un remerciement spécial à mes supers co-bureau ; Pierre, Toan, Alexandre et ses plantes, poissons, brumisateurs cosmiques et conversations hors du commun et Abou, pour nos pauses sucrées, nos pauses zen ("toupie" ou "Chat Potté rastafari"), nos soirées travail à pas d'heure et nos nombreuses conversations "Schotky Diamant", "dépôts de contacts", "gravure et recuits", "réacteur qui marche pas !" mais surtout "Mali", "Côte d'ivoire", "musique", "thèse qui avance pas", "Post-Doc qui foirent !" et

j'en passe...

Je tiens aussi à remercier de nombreuses autres personnes sans qui cette thèse n'aurait pas eu la même saveur ! Merci à Logi, Gauthier et Aurélien : plus que des collègues, vous êtes maintenant devenus des amis ! Merci à vous et toute la team Marie, Mardeleine, Moon, Paco, Koju, Rémi... Merci à Emilien (parce que Grenoble, c'est quand même grâce à toi !) et un grand merci à toi Agathe pour ton soutien et ta compréhension lorsque je ne pouvais pas venir à Paris pour te voir à cause de mon travail. Tiens moi au courant lorsque tu soutiendras ! Merci à Elodie et Nico ; j'aurais voulu venir vous voir plus souvent sur Aix et salutation à toute le team des "ingés/poneys" (Oriane, Thierry, Val, P.A, Léo, Hélène etc.) Enfin, et surtout, un grand MERCI à Hélène et à vous les Loulous ! J'espère qu'on parviendra à se voir aussi souvent sur Barcelone et que nous pourrons un jour réussir à acheter un petit terrain et vivre en voisins à Grenoble, ouvrir notre épicerie, gîte équestre, menuiserie, ferme de polyculture -élevage et j'en passe ! Tout ça nous fait du pain sur la planche (de surf, de snow, de ski...) !

Je ne saurais finir sans remercier ma famille qui m'a apporté quotidiennement son soutien. A mes parents qui n'ont eu de cesse de m'encourager à faire "ce que j'aime", me soutenir et entretenir ma curiosité scientifique ; ce parfois à grand prix (casser le frigo de la cuisine m'a permis de comprendre ce qu'était un système thermodynamique fermé. Je me souviens ne jamais avoir été réprimandée ; c'était pour la science !). A ma grande sœur qui a ouvert la voie avec bienveillance. A Pierre et Emma bien sûr... Que nous puissions collaborer et faire de la science en famille dans le futur !

Une pensée émue à mon oncle Michel...

Enfin, merci infiniment à toi Clément, pour ton soutien de chaque instant. *"Parce que oui, finalement, on s'amuse bien, on rigole bien, et on s'en fout du reste ! Et parce que la vie est belle, tant qu'on est tous les deux..."*



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Etat de l'art et motivations</b>	<b>1</b>
1.1	Introduction . . . . .	2
1.2	Le diamant . . . . .	2
1.2.1	Généralités sur le diamant . . . . .	2
1.2.2	Méthodes de synthèse . . . . .	3
1.2.3	Le dopage . . . . .	5
1.2.4	Propriétés optiques du diamant . . . . .	6
1.3	Concepts théoriques . . . . .	9
1.3.1	Transition métal-isolant . . . . .	9
1.3.2	Supraconductivité . . . . .	17
1.4	Propriétés électroniques et supraconductivité du diamant . . . . .	20
1.4.1	Structure de bande du diamant . . . . .	20
1.4.2	Transition Métal-Isolant dans le diamant . . . . .	22
1.4.3	Supraconductivité du diamant . . . . .	27
1.5	Contexte expérimental ; le cas du Si :B . . . . .	33
1.6	Situation de notre travail et motivations . . . . .	33
<b>2</b>	<b>Dispositifs expérimentaux</b>	<b>39</b>
2.1	Bâti de croissance NIRIM . . . . .	40
2.2	Ellipsométrie spectroscopique . . . . .	42
2.2.1	Principe . . . . .	42
2.2.2	Ellipsométrie <i>ex situ</i> . . . . .	45
2.2.3	Ellipsométrie <i>in situ</i> ; mise en place de l'ellipsomètre sur le réacteur . . . . .	46
2.3	Microscopie électronique à balayage . . . . .	48
2.4	Spectroscopie Raman . . . . .	50
2.5	Spectroscopie d'émission d'ions secondaires . . . . .	50
2.5.1	Principe et instrument . . . . .	50
2.5.2	Analyse des profils . . . . .	52
2.6	Mesures de transport . . . . .	53
2.6.1	Principes . . . . .	53
2.6.2	Mise en oeuvre . . . . .	55
2.7	Cryogénie . . . . .	57
2.7.1	Cryostat à $^3\text{He}$ . . . . .	57
2.7.2	Physical Properties Measurement System (PPMS) . . . . .	59
2.7.3	Désaimantation adiabatique . . . . .	60
<b>3</b>	<b>Elaboration des échantillons</b>	<b>63</b>
3.1	Introduction . . . . .	64
3.2	Croissance des échantillons à l'institut Néel . . . . .	65
3.2.1	Procédé de croissance des échantillons . . . . .	65
3.2.2	Etat des lieux des conditions de croissance . . . . .	65

3.3	Développement de l'ellipsométrie pour la caractérisation de diamant mono-cristallin	67
3.3.1	Etat des lieux et objectif . . . . .	67
3.3.2	L'ellipsométrie <i>ex situ</i> . . . . .	67
3.3.3	Ellipsométrie <i>in situ</i> . . . . .	78
3.3.4	Synthèse . . . . .	90
3.4	Influence des paramètres de croissance sur les propriétés physico-chimiques des couches dopées . . . . .	91
3.4.1	Résultats expérimentaux . . . . .	91
3.4.2	Incorporation du bore . . . . .	101
3.4.3	Caractérisation des échantillons très lourdement dopés . . . . .	105
3.4.4	Homogénéité du dopage de nos couches épitaxiées . . . . .	111
3.4.5	Tableau récapitulatif des échantillons . . . . .	114
3.4.6	Bilan . . . . .	118
3.5	Conclusion . . . . .	119
<b>4</b>	<b>Mesures de transport</b>	<b>121</b>
4.1	Introduction . . . . .	122
4.2	Conditions des mesures . . . . .	122
4.3	Mesures de transport à température ambiante . . . . .	123
4.3.1	Effet de la méso-structuration . . . . .	123
4.3.2	Comparaison des mesures de transport avec les mesure optiques . . . . .	124
4.3.3	Concentration de porteurs . . . . .	125
4.3.4	Mobilité . . . . .	128
4.3.5	Bilan . . . . .	131
4.4	Caractéristique générale de nos échantillons à basse température . . . . .	131
4.5	Transition Métal-Isolant . . . . .	132
4.5.1	Description générale de l'état normal : . . . . .	133
4.5.2	Loi d'échelle de la TMI induite par le dopage : . . . . .	137
4.5.3	Cas des échantillons les plus fins . . . . .	141
4.5.4	Bilan : . . . . .	143
4.6	Etat supraconducteur . . . . .	143
4.6.1	Evolution de la $T_c$ avec le dopage . . . . .	145
4.6.2	Une supraconductivité conventionnelle ; modèle BCS . . . . .	147
4.6.3	Evolution de la $T_c$ avec l'épaisseur . . . . .	149
4.6.4	Evolution de $T_c$ avec le champ magnétique . . . . .	153
4.6.5	Cas des échantillons fins . . . . .	155
4.6.6	Bilan . . . . .	160
4.7	Au delà de la limite de solubilité . . . . .	160
4.8	Conclusion . . . . .	164
<b>A</b>	<b>Annexe</b>	<b>173</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>177</b>

# Avant-propos

L'étude des systèmes corrélés recouvre une grande variété de phénomènes et constitue un axe de recherche important de la physique de la matière condensée. Les corrélations électroniques ou la présence de désordre conduisent à des propriétés macroscopiques remarquables et à des systèmes aussi différents que les Isolants de Mott, d'Anderson ou encore les supraconducteurs. En outre, leur compétition joue un rôle fondamental au voisinage des transitions de phase. Le contrôle de la concentration de porteurs au sein d'un système est un des leviers permettant d'induire une transition de phase électronique, et le dopage chimique constitue le moyen le plus répandu pour faire varier ce paramètre.

Le diamant est un semi-conducteur à large bande interdite (5,5 eV). Il est intrinsèquement isolant mais peut devenir métallique *et* supraconducteur pour des températures inférieures à quelques Kelvin lorsqu'il est dopé au bore. Dans cette thèse, nous nous proposons d'étudier les propriétés de transport du diamant à basse température et en particulier, son comportement à l'approche de la transition de phase Supraconducteur-Isolant (TSI). Cette dernière est observée pour des dopages de l'ordre de  $5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Elle a été étudiée sur des couches épitaxiées relativement épaisses mais reste encore mal comprise. Une partie de notre travail était donc d'examiner l'effet de l'épaisseur sur cette transition de phase.

Dans notre cas, mais aussi plus généralement, l'étude des transitions de phase exige une certaine "confiance" dans la qualité du système. De fait, la qualité cristalline, l'épaisseur ainsi que le dopage des couches doivent être parfaitement *maîtrisés* mais aussi *mesurés*. Ainsi, et cela est souvent oublié, *physique fondamentale et science des matériaux vont de pair*.

Ce travail de thèse s'inscrit justement dans cette idée de pluridisciplinarité : il s'est étendu de la croissance des couches de diamant par dépôt chimique en phase vapeur à la mesure et l'analyse de leurs propriétés de transport à basse température, en passant par leur caractérisation physico-chimique à l'aide d'une technique d'ellipsométrie spectroscopique que nous avons mise en place.

Ce manuscrit se compose de 4 chapitres :

1 Le premier chapitre a pour objectif d'exposer les concepts théoriques auxquels nous ferons appel pour l'analyse des résultats. Les propriétés optiques, électroniques et structurales du diamant y sont détaillées, et l'objectif de la thèse est annoncé.

2 Le second chapitre décrit le principe de fonctionnement des dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés.

3 Ce chapitre concerne l'élaboration et la caractérisation physico-chimique des échantillons. Nous y présentons d'abord le travail que nous avons mené pour mettre en place et adapter la technique d'ellipsométrie spectroscopique au cas des couches de diamant monocristallines. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à l'optimisation des recettes de croissance du diamant dopé ainsi qu'à la caractérisation physico-chimique des couches épitaxiées (dopage, épaisseur,



morphologie...).

4 Ce dernier chapitre est dédié à l'analyse des propriétés de transport des échantillons. Nous y décrirons les résultats des mesures de magnéto-transport et étudierons l'état métallique et supraconducteur. En particulier, nous nous intéresserons à la transition métal-isolant ainsi qu'à la dépendance de la  $T_c$  avec le dopage, l'épaisseur et le champ magnétique. Nous pourrons ainsi construire les diagrammes de phase du système.

Ces quatre chapitres sont suivis d'un exposé des principales conclusions et perspectives de ce travail.

# Etat de l'art et motivations

---

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>1.2</b>	<b>Le diamant</b>	<b>2</b>
1.2.1	Généralités sur le diamant	2
1.2.2	Méthodes de synthèse	3
1.2.3	Le dopage	5
1.2.4	Propriétés optiques du diamant	6
<b>1.3</b>	<b>Concepts théoriques</b>	<b>9</b>
1.3.1	Transition métal-isolant	9
1.3.2	Supraconductivité	17
<b>1.4</b>	<b>Propriétés électroniques et supraconductivité du diamant</b>	<b>20</b>
1.4.1	Structure de bande du diamant	20
1.4.2	Transition Métal-Isolant dans le diamant	22
1.4.3	Supraconductivité du diamant	27
<b>1.5</b>	<b>Contexte expérimental ; le cas du Si :B</b>	<b>33</b>
<b>1.6</b>	<b>Situation de notre travail et motivations</b>	<b>33</b>

---

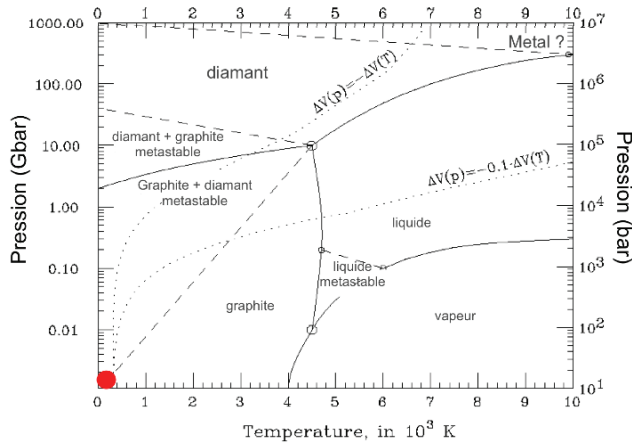
## 1.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à la description des propriétés structurales, optiques et électroniques du diamant. Nous y présenterons les différentes notions théoriques nécessaires à la compréhension et l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous exposerons enfin les différents points qui ont motivé ce travail de recherche.

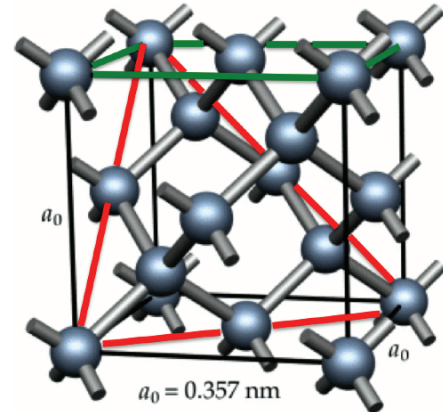
## 1.2 Le diamant

### 1.2.1 Généralités sur le diamant

Le diamant est une des formes allotropiques du carbone. Comme le montre son diagramme de phase P(T) présenté figure 1.1 a), il est thermodynamiquement stable à hautes pressions et hautes températures ( $P > 1000$  GPa à 300K). Ces conditions sont réunies dans le manteau terrestre, où il est formé naturellement, à plusieurs centaines de kilomètres de profondeur. Dans les conditions standard de températures et de pressions, représentées par le point rouge, il est métastable; une barrière d'activation de  $728 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [1] sépare la phase diamant de la phase graphique.



(a) Diagramme de phase du diamant



(b) Structure cristallographique du diamant. Les orientations cristallines (100) et (111) sont représentées en vert et rouge.

FIGURE 1.1

Le diamant cristallise dans un réseau de Bravais cubique face centré dans lequel la moitié des sites tétraédriques sont occupés (1.1 b)). Le paramètre de maille est de  $a = 3,57 \text{ \AA}$ . Chaque atome de carbone, hybridé  $sp^3$ , possède quatre voisins avec lesquels il partage des liaisons covalentes. Cette structure est très dense; le diamant contient  $1,76 \cdot 10^{23} \text{ at.cm}^{-3}$ .

Le diamant présente de nombreuses propriétés remarquables qui sont résumées dans le tableau 1.1. La forte énergie de ses liaisons  $sp^3$  carbone/carbone, par exemple, lui confère des propriétés mécaniques et chimiques très intéressantes. Notons également que sa structure de bande, et en particulier la largeur de sa bande interdite, font de lui le matériau privilégié pour

Propriétés	Valeur	Application
Dureté Module d'Young Module de compressibilité	$10^4 \text{ kg.mm}^{-2}$ 1200 GPa 440 GPa	Outil de découpe et de polissage, enclume de pression, NEMS
Indice de réfraction Transparence	2,41 (à 590 nm) 225 nm à IR lointain	Fenêtre optiques
Réactivité chimique Réactivité immunologique Largeur fenêtre électrochimique	Inerte < 600°C Bio-inerte 2,5 - 3,5 V (dans l'eau)	Matériau d'interfaçage avec le vivant [2], [3], capteur, biocapteur [4]
Bande interdite Conductivité thermique Mobilité des électrons Mobilité des trous Champ de claquage	5,48 eV (à 300K) 25 (à 300 K) $\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ 1000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ 2000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ 10 MV/cm	Dispositif pour l'électronique de puissance [5], Cellule beta-voltaïques, dissipateur thermique
Affinité électronique	Faible, voire négative	Dispositifs à émission d'électrons

TABLEAU 1.1 – Propriétés et applications du diamant

l'élaboration de dispositifs haute puissance (diodes Schotky, transistors etc.).

## 1.2.2 Méthodes de synthèse

### 1.2.2.1 Croissance HPHT

Le premier diamant de synthèse a été élaboré avec la technique Haute Pression Haute Température (HPHT) [6], qui vise à reproduire en laboratoire les conditions naturelles de formation du diamant dans la croûte terrestre ; soit environ 1500°C et une pression de plus de 7 GPa. La mise en place d'appareils pouvant supporter de telles conditions est difficile et très coûteuse. Le processus de synthèse à l'échelle industrielle n'a été rendu possible que par l'adjonction de catalyseurs métalliques qui ont permis de réduire la pression nécessaire à sa formation. Du graphite est dissout dans un solvant métallique ; typiquement du nickel, fer ou cobalt. L'ensemble est ensuite placé dans une presse où un gradient de température est appliqué afin de favoriser la cristallisation du diamant.

La croissance HPHT est la technique de synthèse de meilleur marché mais les substrats élaborés, le plus souvent de couleur jaune (présence d'azote cf. section 1.2.4) possèdent généralement un grand nombre d'impuretés. Certains de nos substrats, nommés par extension "HPHT", ont été élaborés de cette manière. De plus, le taux de dopage au bore du diamant obtenu par le biais de cette technique reste limité (quelque  $10^{17} \text{ B.cm}^{-3}$ ) et est, au niveau électronique, souvent compensé par les impuretés d'azote (voir section 3.3 ci-après).

### 1.2.2.2 Croissance CVD

La synthèse de diamant par dépôt par phase chimique (CVD) est une technique de croissance hors équilibre qui permet la synthèse de diamant à partir d'un mélange gazeux. Elle s'effectue à basse pression ( $< 1$  atm) sur un germe de diamant (homoépitaxie) ou un substrat d'une autre nature mais de paramètres de maille proche ou équivalent (Silicium, Iridium etc.). On parle alors d'hétéro-épitaxie.

Cette synthèse repose sur le craquage de précurseurs carbonés (généralement du méthane) en radicaux actifs qui vont venir réagir avec la surface du substrat en créant des liaisons d'hybridation aussi bien  $sp^2$  que  $sp^3$ . L'ajout d'hydrogène dans la phase gazeuse va permettre, entre autre, de favoriser la croissance de diamant en gravant préférentiellement les liaisons  $sp^2$  en surface.

L'apport d'énergie nécessaire au craquage des molécules gazeuses peut prendre différentes formes. Il peut être d'origine thermique, c'est le cas des réacteurs à filament chaud ou résulter d'un plasma par décharge électrique de diverses fréquences (arc de décharge, micro-onde). Cette dernière méthode est la plus répandue.

La composition du plasma durant la croissance a été largement étudiée [7], [8], [9], [10]. L'ensemble des espèces neutres et ionisées ont été résumées par Fujii et al. [11]. Toutefois, les groupements acétylène  $C_2H_2^\bullet$  et méthyles  $CH_3^\bullet$  y sont majoritaires. Il est aujourd'hui admis que ce sont les groupements  $CH_3^\bullet$  qui sont à l'origine de la croissance. Les mécanismes de dissociation des précurseurs lors de la croissance CVD assistée par plasma ont été largement étudiés. Le modèle le plus simple, proposé en 1993 par Harris et Goodwin [12] met l'accent sur deux réactions ;



Ce sont ces espèces qui, une fois activées vont venir réagir en surface à travers différents phénomènes d'adsorption, désorption et migration qui sont encore mal connus. Le modèle de croissance proposé par Harris et Goodwin est décrit ci-dessous et illustré figure 1.2.

- Réaction de l'hydrogène atomique : L'hydrogène va réagir avec la surface du diamant de deux manières simultanées. 1) en favorisant une terminaison hydrogène de la surface et 2) en créant des sites actifs. La fraction de sites ouverts va dépendre des constantes des deux réactions et augmente avec la température.
- Réaction des groupements méthyle : Le groupement  $CH_3^\bullet$  vient se greffer sur les sites actifs disponibles où l'hydrogène actif va venir, de diverses manières, briser les liaisons C-H et créer de nouvelles liaisons pendantes.

L'ensemble de ces réactions dépend des conditions de croissances. De nombreux paramètres tels que la puissance, la pression partielle des différents gaz au sein du réacteur ou encore la température vont par exemple jouer sur le nombre d'espèces activées et le rapport des différentes réactions à la surface. Il convient ainsi de travailler à des températures suffisamment élevées

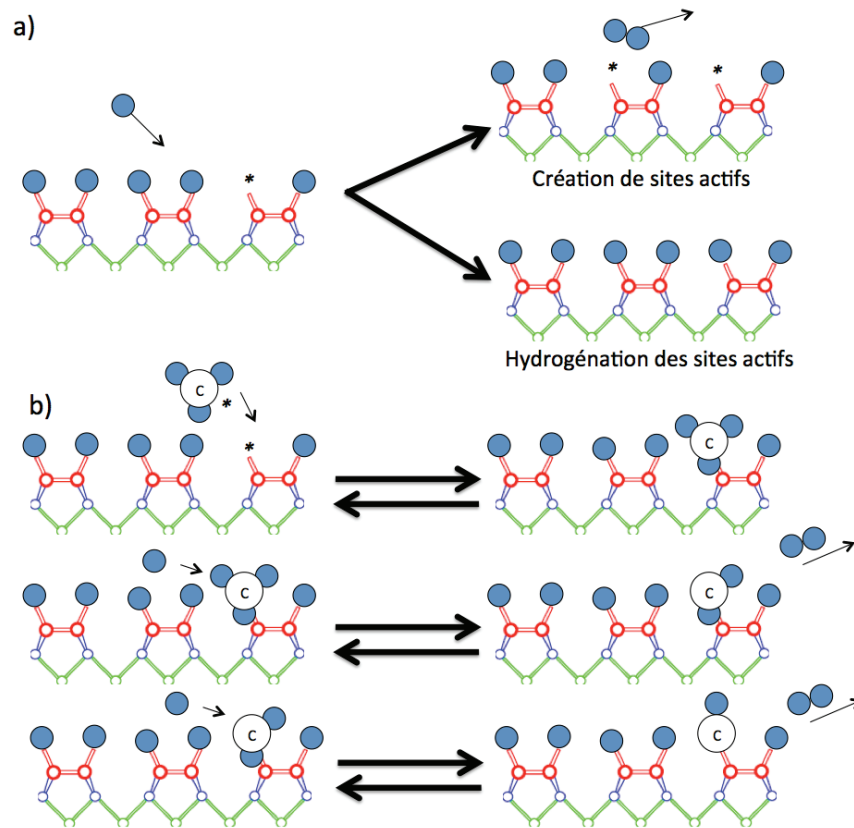


FIGURE 1.2 – Schéma des réactions qui ont lieu en surface du diamant durant la croissance a) Effet de l'hydrogène actif et b) du groupement méthyle.

(>500°C) pour favoriser la création de sites actifs et éviter le dépôt de carbone amorphe (lié à une gravure insuffisante des phases  $sp^2$  par l'hydrogène), mais en dessous de 1400°C afin d'empêcher la graphitisation du diamant.

La croissance CVD permet en outre la croissance de diamant dopé via l'ajout d'un précurseur de l'atome dopant dans le mélange gazeux.

### 1.2.3 Le dopage

Le diamant est un semi-conducteur à large bande interdite (5,5 eV). Il est intrinsèquement isolant mais peut devenir semi-conducteur puis métallique et supraconducteur s'il est dopé. Ce dopage peut être de type  $n$  ou  $p$  et est obtenu par la substitution d'un atome de carbone par un atome respectivement donneur ou accepteur.

- Dopage de type  $n$  : Pour le moment, le dopage de type  $n$  le plus efficace est obtenu par substitution du phosphore (précurseur ; phosphine). Ce dernier a été réussi pour la première fois au Japon en 1997 [13]. Le dopage maximum de  $2.20^{20} \text{ cm}^{-3}$  reporté par

Kato et al. [14] ne permet toutefois pas d'atteindre la transition Métal-Isolant. D'autres dopants tels que l'azote, des complexes hydrogénés et  $\text{BD}_2$  ont été et/ou sont étudiés. Récemment l'observation d'un exciton lié à l'Arsenic a été rapportée ajoutant cet atome à la liste des donneurs potentiels [15].

- Dopage de type *p* : Il est obtenu grâce à la substitution d'un atome de Bore dont le rayon de Bohr est très proche de celui du carbone (0,88 Å). Il a été reporté pour la première fois dans les années 50 [16] et peut être obtenu par l'utilisation de plusieurs types de précurseurs gazeux. Les plus répandus sont le diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) [17] et le triméthylbore (TMB,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ) [18]. A l'Institut Néel, l'utilisation du diborane permet de recouvrir à l'heure actuelle une gamme de  $10^{14}$  à  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .

Notons que l'incorporation du dopant n'est pas la même selon l'orientation cristalline du substrat. Elle est, dans le cas du bore, 8 fois plus efficace pour les orientations (111) que pour les orientations (100) du fait de la plus grande densité surfacique de sites possibles en (111).

### 1.2.4 Propriétés optiques du diamant

Les propriétés optiques du diamant ont fait l'objet de très nombreuses études du fait de son utilisation en joaillerie. Nous limiterons ici à la présentation de ces propriétés à une gamme proche des limites de détection de notre ellipsomètre (cf. partie 2) à savoir entre 0,3 et 6 eV.

Le diamant possède l'indice de réfraction le plus fort parmi toutes les pierres naturelles transparentes (voir figure 1.3 a)). Pur, il est transparent dans le domaine du visible, de l'Infra-Rouge (IR) et des rayons X. Il est en revanche, comme nous allons le voir, absorbant dans l'Ultra-Violet (UV)

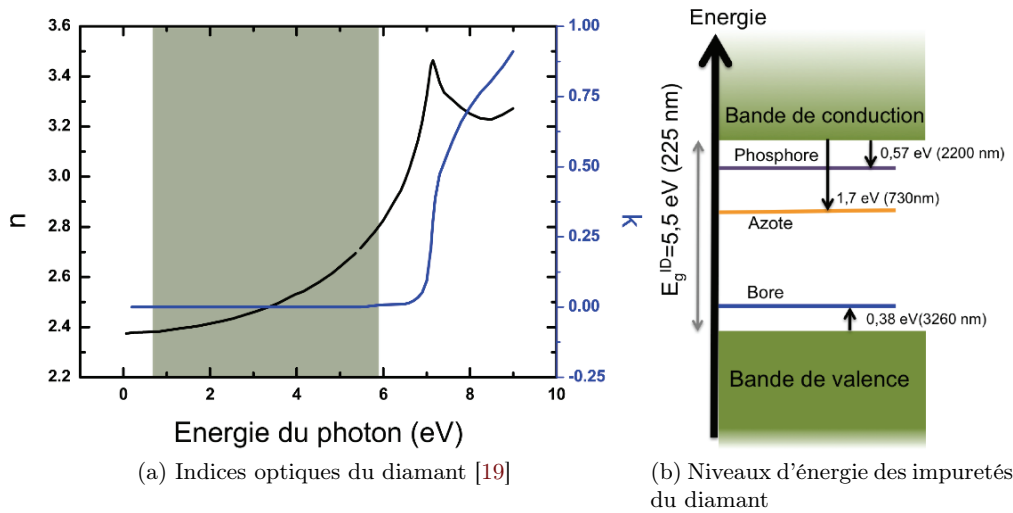


FIGURE 1.3

Qu'il soit naturel ou synthétique, le diamant possède quasi-systématiquement des impuretés. Ces dernières vont donner lieu à une absorption de différentes longueurs d'onde et lui conférer

des couleurs différentes dans le visible. Le matériau a été divisé en quatre catégories en fonction de la nature, de la quantité de ces impuretés et donc de leur spectre d'absorption dans le visible et l'IR [20], [21]. La figure 1.3 b) représente les niveaux des états de ces impuretés. Elle permet de situer les énergies pour lesquelles auront lieu les absorptions.

- **Type I** : Ces diamants possèdent des impuretés azotées. Ils sont subdivisés en deux catégories :
  - Ia : Ils peuvent contenir jusqu'à 0,3% d'azote sous forme d'agrégats, et représentent la majorité des diamants naturels.
  - Ib : Ils contiennent 0,1% d'azote non agrégé et placé en site substitutionnel. Ce dernier est à l'origine d'une absorption au dessus de 1,7 eV [22]. Nos substrats HPHT appartiennent à cette catégorie.
- **Type II** : Ces diamants possèdent beaucoup moins d'azote.
  - IIa : Considérés comme très purs et donc idéaux du point de vue optique. L'ensemble des substrats CVD que nous avons utilisés appartiennent à cette catégorie.
  - IIb Leur concentration en azote est si faible qu'ils sont semi-conducteurs de type  $p$  du fait de la non compensation des impuretés de Bore présentes à quelques  $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Ils présentent également des effets de phosphorescence dans l'UV profond.

**Fonction diélectrique du diamant** : La constante diélectrique d'un matériau représente la réponse macroscopique de ce matériau à l'application d'un champ électrique. Elle est différente pour chaque matériau et dépend de plusieurs paramètres tels que sa structure cristalline, sa structure de bande, ainsi que ses propriétés électroniques. Lorsque le champ devient oscillant, comme dans le cas d'une onde électromagnétique, cette grandeur devient une fonction dépendante de l'énergie (ou de la fréquence  $\omega$ ) de l'excitation. En particulier, lorsque ces dernières deviennent de l'ordre de grandeur des fréquences propres des excitations microscopiques du système (transitions électroniques, phonons, plasmons...), le milieu devient absorbant.  $\varepsilon(\omega)$  est une fonction complexe qui se décrit par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (1.2)$$

Les parties réelle ( $\varepsilon_1$ ) et imaginaires ( $\varepsilon_2$ ) sont liées entre elles par la relation de Kramers-Kronig et sont souvent appelées "constantes diélectriques". La partie réelle peut être vue comme la façon dont le matériau se polarise tandis que la partie imaginaire est liée aux processus d'absorption. La fonction diélectrique complexe est largement utilisée par les physiciens du solide. Pour notre part, nous l'utiliserons afin de comprendre et modéliser les spectres obtenus par ellipsométrie spectroscopique (cf sections 3.3 du chapitre 3). D'autres communautés préfèrent se référer aux indices optiques qui sont liés aux constantes diélectriques par :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk \end{aligned} \quad (1.3)$$

Dans ce manuscrit, nous nous référerons principalement aux constantes diélectriques  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ .



Nous ferons toutefois appel aux indices dans certains cas, comme par exemple pour introduire l'ellipsométrie spectroscopique.

La fonction diélectrique complexe est donc la signature des différentes excitations ou transitions optiques au sein du solide. La figure 1.4 a) représente la fonction diélectrique d'un diamant de type IIa. Ces dernières résultent d'analyse Kramers-Kronig de spectres de Réflectance [23] [24] [25]. Dans le proche UV les pics d'absorption sont associés à des transitions inter-bandes illustrées dans le diagramme de bande 1.4 (b) :

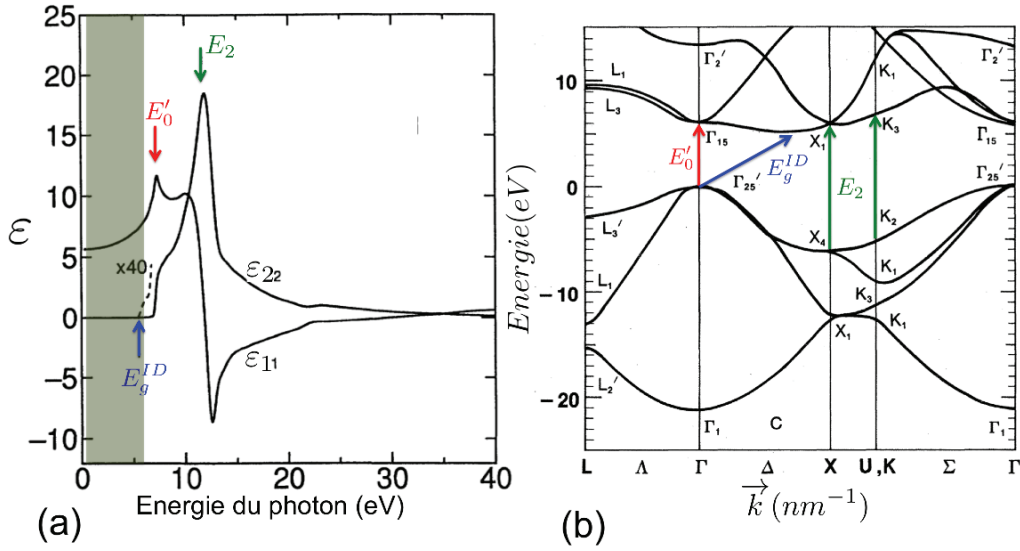


FIGURE 1.4 – a) Fonction diélectrique du diamant de type IIa de [26] [25] [27] et reporté dans [28]. La zone grisée représente la gamme de fonctionnement de notre ellipsomètre. b) Structure de bande du diamant [29]. Mise en évidence des transitions inter-bandes.

- $E'_0$  : Ce pic d'absorption correspond à la transition directe  $\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_{15}$ . Elle correspond à une énergie située aux alentours de 7,3 eV selon les études.
- $E_2$  : Ce pic d'absorption correspond aux transitions  $X_4 \rightarrow X_1$  et  $K_2 \rightarrow K_3$ . Il est de plus grande amplitude et se situe aux alentours de 11 eV.
- $E_g^{ID}$  : Situé à 5,5 eV il correspond à la transition  $\Gamma'_{25} \rightarrow X_1$ . C'est un gap indirect. Cette transition n'est pas résonnante car elle met en jeu un phonon. Pour cette raison, elle est peu intense. La signature de cette transition correspond à une queue d'absorption dont la forme dépend du phonon mis en jeu. Elle dépend donc de la température [30].

Lorsque le diamant est dopé, nous verrons qu'il convient de prendre aussi en compte l'influence des porteurs libres dans la fonction diélectrique, ceci donnant lieu à une absorption dans l'Infra-Rouge.

## 1.3 Concepts théoriques

### 1.3.1 Transition métal-isolant

La transition Métal-Isolant fut, et fait encore, l'objet de nombreuses études. Le constat de départ est que la conductivité (observable physique dans le cas de cette transition) peut varier de plus de 32 décades d'un matériau à l'autre ; quelques  $10^{-22} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour certains isolants contre plus de  $10^{10} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour les bons métaux (et  $> 10^{29} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour les supraconducteurs). De manière générale, la transition métal-Isolant (TMI) peut être induite par plusieurs paramètres tels que la température, la composition ou encore la pression. Nous nous focaliserons ici sur la TMI induite par le dopage.

#### 1.3.1.1 Les énergies mises en jeu

La première distinction entre métal et isolant a été proposée dans la fin des années 20 par les physiciens H. Bethe, A. Sommerfeld et F. Bloch. Elle se base sur le remplissage des bandes électroniques. Pour un isolant, la bande occupée de plus haute énergie se trouve totalement remplie tandis qu'elle est partiellement vide dans le cas d'un métal. Dans certains isolants, si l'énergie séparant la bande entièrement remplie (bande de valence BV) et la première bande vide (bande de conduction BC) est suffisamment petite, une conduction peut être observée du fait de l'activation thermique des porteurs de la BV vers la BC. Ce sont les semi-conducteurs.

Quelques années plus tard, pourtant, certains métaux viennent faire exception à la règle. E. J. W. Verwey et J. H. De Boer constatent en effet que certains métaux de transitions (tel que le NiO), strictement métalliques du point de vue de la théorie des bandes, sont très peu conducteurs, voir isolants [31]. Ces études permettent de porter l'attention sur les corrélations électroniques qui sont soupçonnées d'être à l'origine de ces observations.

A partir des années 50, un nouveau paramètre est venu s'ajouter naturellement au problème de la TMI ; le désordre. Ce dernier est en effet inhérent à l'ensemble des systèmes et l'étude de son influence est devenue nécessaire pour décrire la majorité des matériaux. Le concept de localisation induite par le désordre fait son apparition en 1958. Anderson montre en effet que l'application d'un potentiel aléatoire à un système d'électrons sans interactions peut induire une localisation des fonctions d'onde, et donc, un état isolant [32].

Pour décrire la transition métal-isolant dans un système de taille  $L$ , il convient de prendre en compte trois énergies caractéristiques ;

- **L'énergie cinétique  $E$**  : Elle est liée à la densité d'état au niveau de Fermi  $N_L$  et s'écrit comme  $E = \frac{1}{N_L L^3}$ .
- **L'énergie de corrélation  $U$**  : Elle représente les interactions Coulombiennes entre les électrons et s'écrit comme  $U = \frac{q^2}{\varepsilon_L L}$ .  $\varepsilon_L$  est la constante diélectrique du système et permet de prendre en compte l'écrantage.

- **L'énergie de Thouless  $F$**  : Elle représente l'énergie associée au potentiel aléatoire induit par le désordre. Elle dépend du coefficient de diffusion  $D$  et s'écrit comme  $F = \frac{\hbar D_L}{L^2}$ .

### 1.3.1.2 La transition de Mott :

La transition de Mott est une transition du premier ordre qui s'intéresse au cas d'électrons dans un potentiel périodique en présence d'interactions Coulombiennes. Les énergies qui font sens sont donc ici  $U$  et  $E$ .

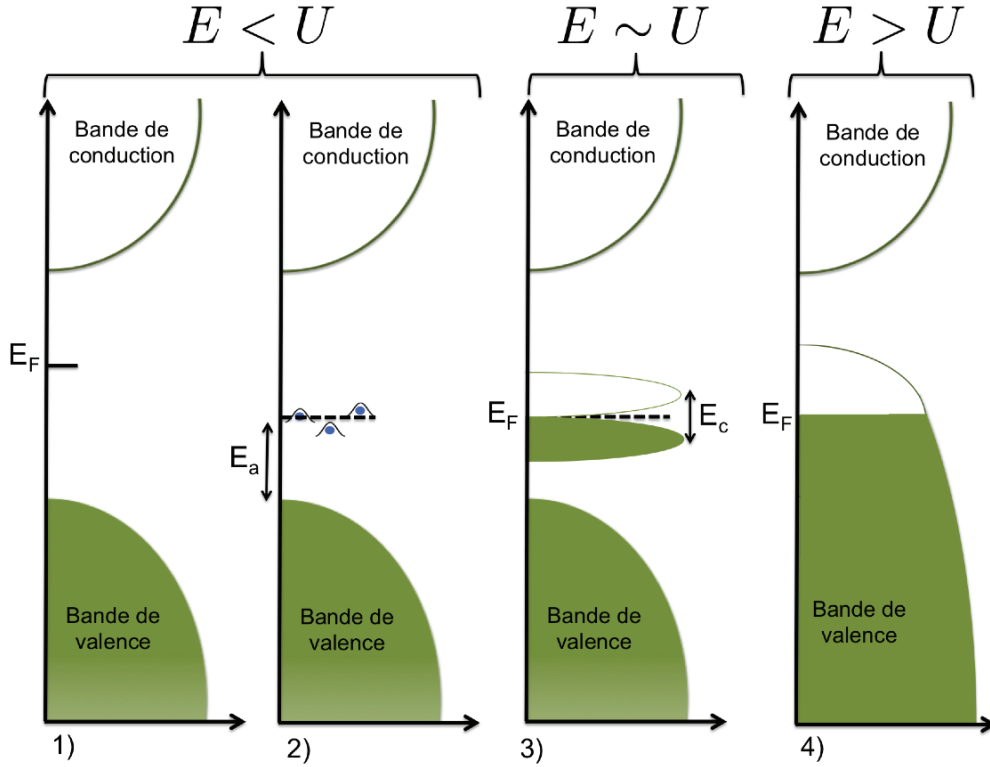


FIGURE 1.5 – Schéma des différentes étapes de la transition Isolant-Métal induite par le dopage dans un semi-conducteur.

Afin d'orienter notre discours sur le cas du diamant, nous présentons ici les différentes étapes d'une transition de Mott induite par le dopage de type  $p$  dans un semi-conducteur (voir figure 1.5).

1. Le semi-conducteur est isolant à  $T=0$ . Son niveau de Fermi se situe au centre du gap.
2. Des impuretés de type accepteurs sont introduites dans le cristal. A température non nulle, chaque accepteur activé cède un trou (ou capture un électron) à la bande de valence. Leurs niveau d'énergie sont distribués de façon aléatoires autour de  $E_a$  (l'énergie d'activation de l'impureté voir figure 1.3 pour le bore dans le diamant). Ici, pour  $L^3 \sim \frac{1}{N}$ ,  $U > E$ . Les interactions électrostatiques dominent. Pour minimiser l'énergie ( $U$ ), le système a intérêt à éloigner les trous les uns des autres. Les fonctions d'onde de chaque impureté

sont donc localisées. Le système est isolant à  $T=0$  mais présente une conduction activée thermiquement. Du fait de la température, les trous peuvent en effet "sauter" d'un état localisé à un autre ; c'est le "Variable Range Hopping" (VRH) de type Mott [33], [34]. La dépendance de la conductivité en température est alors de la forme :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^m\right) \quad (1.4)$$

L'exposant  $m$  dépend du type de saut et est égal à  $1/4$  en 3D.  $T_0$  est une température caractéristique liée à la proximité de la TMI.

3. A plus fort dopage, les états électroniques associés aux impuretés interagissent et forment la "bande d'impuretés". Ici,  $E$  et  $U$  sont proches. Toutefois,  $U$  est encore le plus grand et les interactions Coulombiennes vont avoir pour conséquence de diviser la bande d'impureté en deux bandes. L'une vide et l'autre pleine séparées entre elles par un "pseudo-gap de Coulomb"  $E_c$ . On retrouve une conductivité de type "Efros-Shklovskii" (ES). Sa dépendance en température est la même que dans l'équation 1.4 mais avec  $m=1/2$ .
4. A plus fort dopage,  $E > U$ . Les accepteurs sont suffisamment proche pour que les fonctions d'onde se recouvrent. Ici, pour minimiser l'énergie, les états se délocalisent. Le système devient métallique et les interactions Coulombiennes sont écrantées efficacement.

De la compétition des deux énergies  $U$  et  $E$  va donc dépendre l'état du système à  $T=0$  K. Mott a ainsi pu définir un critère permettant de prédire, pour chaque système la concentration critique de dopant nécessaire pour induire la TMI. Pour  $L^3 \sim \frac{1}{N_L}$ , le terme  $E=U$  peut en effet se réécrire comme ;

$$N_c^{1/3} r_B^* \sim 0,25 \quad (1.5)$$

ici,  $r_B^*$  correspond au rayon de Bohr effectif. Ce dernier est plus étendu que le rayon de Bohr  $r_B$  puisqu'il dépend de la masse effective.

La figure 1.6 reporte en échelle log-log les rayons de Bohr effectifs en fonction des concentrations critiques  $N_c$  mesurées expérimentalement sur différents systèmes. On constate que les points expérimentaux sont très bien reproduits par le critère de Mott représenté par la droite noire. Notons enfin que ce dernier peut également se réécrire sous la forme ;

$$k_F r_B^* \sim 1 \quad (1.6)$$

$k_F$  étant le vecteur d'onde de Fermi.

### 1.3.1.3 Désordre et localisation :

Nous venons de voir que le modèle développé par Mott ainsi que ses extensions ont permis d'apporter une explication physique au comportement de certains systèmes ; concentration critique ou conduction thermiquement activée du côté isolant (VRH et ES). Toutefois, la prise en compte du désordre est nécessaire pour décrire certains systèmes "non idéaux" tels que les matériaux granulaires ou amorphes. En outre, le dopage des systèmes cristallins (donc idéaux *a priori*), est lui même source de désordre du fait de la distribution aléatoire des impuretés

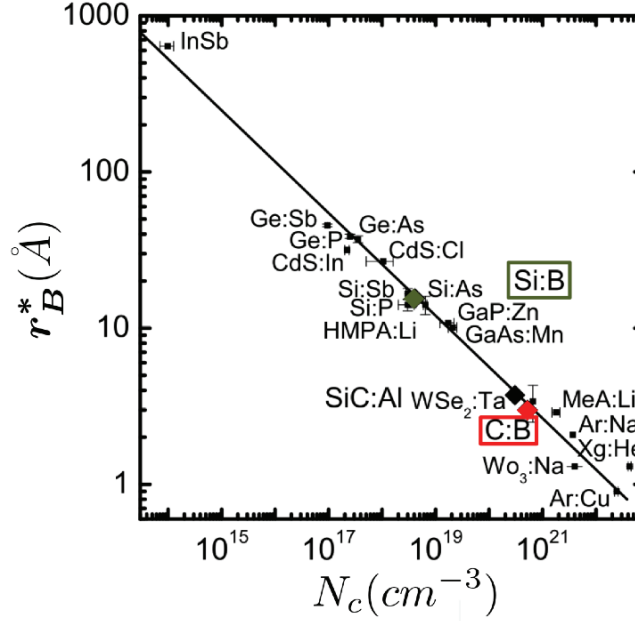


FIGURE 1.6 – Couples des rayons de Bohr effectifs et concentration critiques mesurées dans diverses systèmes (tiré de [35] et [36]). Les valeurs théoriques imposées par le critère de Mott sont illustrées par la droite noire.

chimiques ou encore des défauts structuraux qu'ils engendrent.

Plusieurs physiciens se sont penchés sur le problème du désordre dans les métaux. Anderson, dans les années 50 [32] a été le premier à montrer qu'un très fort désordre pouvait localiser les fonctions d'onde électroniques. Ainsi, un système, métallique du point de vue de Mott, pouvait devenir isolant à  $T=0$ . Dans les années 70, il a notamment été rejoint par Ioffe, Regel [37], Thouless [38], Abrahams, Licciardello et Ramakrishnan [39].

Le premier modèle a été élaboré pour un système sans interaction. Les deux énergies considérées étant  $F$  et  $E$ . Thouless a montré que le rapport  $g$  de ces deux énergies peut être relié à la conductivité par le biais de la relation d'Einstein. On obtient en effet en dimension 3 :

$$g_L \propto \frac{F}{E} \propto \frac{h}{q^2} \sigma L \quad (1.7)$$

$g_L$  est appelé conductance adimensionnée et se trouve directement lié à la résistance par carré du système macroscopique (notée  $g$  pour  $L \rightarrow \infty$ ). On a  $g = \frac{h}{q^2 R_{\square}}$ . Elle constitue la grandeur caractéristique liée à la mesure du désordre d'un système.

La théorie d'échelle de la localisation, développée en 1979 par Abrahams, Licciardello et Ramakrishnan [39] permet de décrire l'évolution de la conductance adimensionnée  $g_L$  dans un bloc de taille  $L$  avec le désordre. Dans ces conditions, l'énergie  $E$  peut être vue comme l'écart entre

deux niveau d'énergie. Pour connaître l'état d'un système physique, il convient de considérer le comportement asymptotique de  $g_L$  lorsque  $L \rightarrow \infty$ .

A chacune des énergies  $E$  et  $F$ , peut être associé un temps caractéristique. Le temps de Heisenberg  $\tau_H$  tel que  $E = \frac{\hbar}{\tau_H}$  et le temps de diffusion  $\tau_F$  tel que  $F = \frac{\hbar}{\tau_F}$ . Ce dernier est associé au temps que met le porteur à traverser tout le système. La conductance étant une observable physique directe, cette théorie peut être résumée de façon intuitive en considérant le rapport des deux temps caractéristiques ;

- Lorsque  $g_L > 1$ . Ici,  $F > E$ . Le désordre est donc faible ; la diffusivité  $D_L$  est grande et l'électron traverse rapidement le système. On a  $\tau_H > \tau_F$  et  $\tau_F$  devient l'échelle de temps limitante. L'électron a le temps de diffuser sur tous les états du système. Ainsi,  $g_L \rightarrow \infty$  lorsque  $L \rightarrow \infty$  et le système est métallique. Le transport peut être décrit par une simple loi d'Ohm et on retrouve la conductivité de Drude  $\sigma_0$ . Toutefois, le système reste diffusif ce qui entraîne des corrections sur  $\sigma_0$  à basse température. C'est le régime de *localisation faible* que nous décrivons ci-après.
- Lorsque  $g_L < 1$ . Ici  $F < E$ . Le désordre est important et la diffusivité est faible.  $\tau_H < \tau_F$ . L'électron n'a pas le temps de traverser tout le système et restera localisé. Alors,  $g \rightarrow 0$  lorsque  $L \rightarrow \infty$ , le système est isolant. On arrive dans le régime de *localisation forte*. Les fonctions d'ondes se localisent, c'est la transition d'Anderson (transition du second ordre).

De la même manière que pour la transition de Mott, une conductivité adimensionnée critique  $g_c$  pour laquelle la transition d'Anderson a lieu peut être définie. On vient de voir ici qu'en écartant les corrélations électroniques du problème, on aboutit à  $g_c \sim 1$ . En toute rigueur, ce paramètre dépend des interactions Coulombiennes [40] mais n'est que très peu modifié par ces dernières. La relation  $F=E$  peut donc se réécrire sous la forme  $k_F \ell \sim 1$  ou  $k_F \ell$  est appelé critère de Ioffe et Regel. Ce dernier avait en effet déjà été défini dès 1960 par les physiciens A. Ioffe et A. Regel. L'idée était de prendre en compte les deux longueurs caractéristiques associées d'une part à la fonction d'onde des électrons, la longueur d'onde de Fermi  $\lambda_F$ , et de l'autre au désordre, le libre parcours moyen  $\ell$ .  $k_F \ell$  diminue avec le désordre. Lorsqu'il est de l'ordre de 1,  $\lambda_F \sim \ell$  et la fonction d'onde électronique se localise, le système devient isolant.

**Localisation faible :** Lorsqu'un métal est faiblement désordonné, c'est à dire que  $\ell$  est très grand devant  $\lambda_L$  (donc  $k_F \ell \gg 1$ ), le phénomène de localisation faible induit, aux basses températures, des corrections quantiques à la conductivité décrite par le modèle classique de Drude  $\sigma_0 = \frac{Nq^2\tau}{m}$ .

Considérons le chemin diffusif d'un électron dans un tel système. La distance entre deux centres diffuseurs est, par définition, le libre parcours moyen élastique  $\ell$ . Pour aller d'un point A à un point B, l'électron peut, comme illustré dans la figure ci-contre, croiser sa propre trajectoire (en i) en formant une boucle. Dans le cas particulier où l'ensemble des diffusions de la boucle sont élastiques, l'électron reste cohérent entre ses deux passages en i. Il peut alors interférer avec lui même. Dans ce cas, sa probabilité de présence en i est doublée et celle d'atteindre le point B est donc moindre.

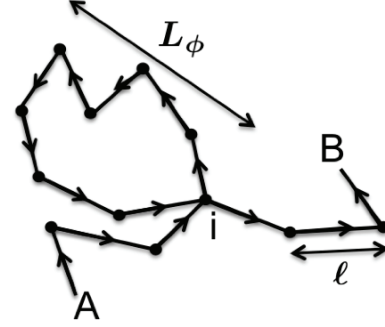


FIGURE 1.7 – Schéma d'un chemin de diffusion possible d'un électron entre un point A et un point B dans un système faiblement désordonné. La trajectoire de l'électron peut créer des boucles et se recouper : Ici, en i.

Ce phénomène, purement quantique, est appelé localisation faible et se traduit par une diminution de la conductivité du système.

La distance maximale que peut parcourir l'électron avant de subir une collision inélastique est définie par  $L_\phi$ , la longueur de cohérence de phase. Pour qu'il y ait localisation faible, il faut donc nécessairement que la taille de la boucle soit inférieure à  $L_\phi$ . Cette longueur est liée au coefficient de diffusion  $D$  du système par  $L_\phi = \sqrt{D\tau_\phi}$ ,  $\tau_\phi$  étant le temps de cohérence de phase.

Pour qu'il y ait localisation faible, il faut naturellement que le système soit dans un régime diffusif cohérent c'est à dire que  $\ell < L_\phi$ . La correction à la conductivité apportée par la localisation faible dépend de la dimension  $d$  du système et s'écrit comme ;

$$\begin{aligned} \delta\sigma &\propto -\frac{q^2}{2\pi^2\hbar} \left( \frac{1}{\ell} - \frac{1}{L_\phi} \right) \quad \text{pour } d=3 \\ \delta\sigma &\propto -\frac{q^2}{\pi^2\hbar} \ln \frac{L_\phi}{\ell} \quad \text{pour } d=2 \end{aligned} \tag{1.8}$$

Les diffusions inélastiques limitant  $L_\phi$  peuvent être de différentes origines ; couplage avec un électron, un phonon, une impureté magnétique... Cette longueur dépend donc de la température et on obtient :

$$\begin{aligned} \delta\sigma(T) &= BT^{p/2} \quad \text{pour } d=3 \\ \delta\sigma(T) &= B' \ln T \quad \text{pour } d=2 \end{aligned} \tag{1.9}$$

$p$  correspond au mécanisme de diffusion considéré et peut varier entre 1,5 et 3.

#### 1.3.1.4 Interactions électron-électron :

En parallèle de l'approche de Abrahams et al., B. L. Altshuler et A. G. Ahronov ont étudié l'influence du désordre sur les interactions électron-électron [41]. L'idée principale est que la présence de désordre limite le déplacement des électrons (diffusion) ce qui réduit l'écrantage des interactions Coulombiennes. Les électrons les plus affectés par la diffusion étant ceux situés au niveau de Fermi, il ressentiront une interaction Coulombienne effective plus importante. Cela se traduit par une redistribution des états au niveau de Fermi et l'ouverture d'un pseudo-gap (voir schéma 1.5 3)).

La conductivité étant liée à la densité d'état par la relation d'Einstein, les interactions électrons-électrons (IEE) conduisent également à une correction de  $\sigma_0$  à basse température de la forme :

$$\begin{aligned}\delta\sigma(T)_{IEE} &\simeq 3 \frac{q^2}{2\pi^2\hbar} \frac{1}{L_T} \quad \text{pour } d=3 \\ \delta\sigma(T)_{IEE} &\propto \ln L_\phi \quad \text{pour } d=2\end{aligned}\tag{1.10}$$

où  $L_T$  est la longueur de diffusion thermique et correspond à la longueur caractéristique de ces interactions :

$$L_T = \sqrt{\frac{\hbar D}{k_B T}}\tag{1.11}$$

Elle dépend elle aussi de la température. La correction à la conductivité est donc :

$$\begin{aligned}\delta\sigma(T)_{IEE} &= A\sqrt{T} \quad \text{pour } d=3 \\ \delta\sigma(T)_{IEE} &= A'\ln T \quad \text{pour } d=2\end{aligned}\tag{1.12}$$

#### 1.3.1.5 Loi d'échelle de la transition :

A l'approche du point critique d'une transition de phase de A vers B, toutes les grandeurs du système en A sont renormalisées par une loi d'échelle. Cette dernière se caractérise par une longueur de corrélation  $\xi$ , un paramètre d'ordre et des exposants critiques.

Nous nous intéresserons ici au côté métallique de la TMI où :

- Le paramètre d'ordre est la conductance adimensionnée  $g_L$ . Sa valeur caractérise en effet la phase métallique. Elle est non nulle du côté métallique mais est nulle du côté isolant.
- Le point critique. Il correspond à la valeur critique du paramètre permettant de moduler la transition. Il peut être de nature différente ; épaisseur, taux de désordre, champ magnétique, concentration de dopant... Dans le cas d'une TMI induite par le dopage, on a donc la concentration critique de dopant  $N_c$ .
- La longueur de corrélation  $\xi$ , caractérise de façon générale la "distance" par rapport au pont critique. Du côté isolant de la transition, elle est appelée  $\xi_{loc}$  et correspond à l'extension du paquet d'onde. Du côté métallique elle correspond à la longueur caractéristique en dessous de laquelle la conductivité ne dépend plus de la taille du système (modèle de Drude) et plus généralement l'échelle à partir de laquelle tous les paramètres sont



renormalisés.  $\xi$  tend vers l'infini au point critique. Dans le cas d'une TMI induite par le dopage, elle devient  $\xi \propto |\frac{N}{N_c} - 1|^{-\nu}$ .  $\nu$  est un exposant critique.

- L'énergie caractéristique est liée à la longueur de corrélation par  $E \propto (\frac{1}{\xi})^\eta$  avec  $\eta$  le second exposant critique.
- La densité d'état (en nombre de porteurs)  $N_\xi$  est donnée par  $N_\xi \propto (\frac{N}{N_c} - 1)^{\nu(3-\eta)}$  (cf. section 4.5.2.1 du chapitre 4)

La loi d'échelle sur la conductance adimensionnée du côté métallique de la TMI ( $g_L^+$ ) peut être retrouvée de façon intuitive. Il faut en effet qu'elle soit définie par une fonction qui tende vers l'infini dans le métal et vers une valeur critique  $g_c$  à la transition. On a donc ;

$$g_L^+ \propto g_c(1 + \frac{L}{\xi}) \propto \sigma_0^{(1-\frac{\eta}{2})} \quad (1.13)$$

Nous avons vu dans l'équation 1.7 que la conductance adimensionnée était liée à la conductivité. A l'approche de la transition, et pour un système tri-dimensionnel, cette dernière sera donc de la forme ;

$$\sigma \propto \frac{g^+}{L} \propto \frac{g_c}{\xi}(1 + \frac{\xi}{L}) \quad (1.14)$$

A l'approche de la transition, lorsque  $\xi$  augmente, la conductivité tend vers  $\frac{g_c}{L}$ . Il s'agit maintenant de définir  $L$ . Nous avons mis en évidence dans les sections 1.3.1.3 et 1.3.1.4, deux longueurs caractéristiques :

- $L_T$  qui définit la longueur de coupure des interactions électron-électron.
- $L_\phi$  qui définit la longueur de coupure de la localisation faible.

Si on prend en compte les deux phénomènes, on a ;

$$\sigma = \frac{g_c}{\xi}(1 + \frac{\xi}{L_T} + \frac{\xi}{L_\phi}) \quad (1.15)$$

D'où on peut déduire que :

1. Pour  $L_\phi, L_T > \xi$ , on retrouve les corrections faibles à la conductivité ;

$$\sigma = A\sqrt{T} + BT^{p/2} \quad (1.16)$$

Les coefficients  $A$  et  $B$  sont tous deux inversement proportionnels au coefficient de diffusion par le biais de  $L_T$  et  $L_\phi$ . Or,  $D \propto \xi^{2-\eta}$  car il est lui même lié à la longueur de corrélation via l'énergie de Thouless :

$$F = \frac{\hbar D}{\xi^2} \propto (\frac{1}{\xi})^\eta \quad (1.17)$$

On a donc :

$$A, B \propto \xi^{\frac{\eta}{2}-1} \propto (\frac{N}{N_c} - 1)^{\nu(1-\frac{\eta}{2})} \propto \sigma_0^{(1-\frac{\eta}{2})} \quad (1.18)$$

2. Lorsque  $T=0K$ .  $\sigma = \sigma_0 = \frac{g_c}{\xi}$ . Soit :

$$\sigma_0 \propto \left(\frac{N}{N_c} - 1\right)^\nu \quad (1.19)$$

3. A la transition, lorsque  $N = N_c$ , on a  $\sigma \propto \frac{g_c}{\xi} \propto T^{1/\eta}$

Il est donc possible de déduire le paramètre critique ainsi que les exposants critiques d'une transition de phase en observant la dépendance en température du paramètre d'ordre à l'approche de la transition. Ainsi, dans le cas particulier d'une TMI induite par le dopage (cas traité ci-dessus), on peut obtenir  $N_c$  et  $\nu$  en étudiant la conductivité extrapolée à 0 K ( $\sigma_0(N)$ ) tandis que  $\eta$  se déduit de l'évolution de A ou B avec  $\sigma_0$ .

Une loi d'échelle de la TMI peut également être définie du côté isolant de la transition. On la retrouve à travers les dépendances en VRH de la conductivité (équations 1.4).  $T_0$  est en effet reliée à  $\xi$  qui se nomme alors longueur de localisation  $\xi_{loc}$ .

**Crossover dimensionnel :** Rappelons que les deux longueurs caractéristiques présentées ci-dessus diminuent avec la température. Ainsi, dans le cas particulier de couches métalliques, il est possible que l'une d'elle devienne de l'ordre de l'épaisseur de l'échantillon  $d_\perp$  en dessous d'une certaine température. La longueur limitante du système (L) n'est alors plus la longueur caractéristique en question ( $L_\phi$  ou  $L_T$ ), mais  $d_\perp$ . Dans ce cas, le système devient bi-dimensionnel vis-à-vis du phénomène en question et la correction en température de  $\sigma$  dépend de façon logarithmique de la température (cf. équations 1.12 et 1.9 pour  $d=2$ ).

### 1.3.2 Supraconductivité

L'état supraconducteur apparaît en dessous d'une température et d'un champ magnétique caractéristiques appelées température et champ critique (notés  $T_c$  et  $H_c$ ). Il se manifeste expérimentalement par :

- Une résistivité électrique nulle. En deçà d'un courant limite (courant critique  $i_c$ ), il devient conducteur parfait.
- Une expulsion du champ magnétique par la création de courant de surface. Il devient diamagnétique parfait (effet Meissner).
- La présence d'un gap d'énergie  $2\Delta$  centré autour du niveau de Fermi (exception faite des supraconducteurs sans gap).

C'est en 1911 que la supraconductivité a été découverte. Alors qu'ils étudiaient les propriétés de transport de métaux pur, (en l'occurrence, le mercure) à basse température, H. Kammerlingh Onnes et son étudiant G. Holst observent, aux alentours de 4,2 K, une chute à 0  $\Omega$  de la résistance [42]. Il fallut attendre 1933 pour que soit mise en évidence par Meissner et Ochsenfeld l'expulsion du champ magnétique par le supraconducteur [43].

Avant l'apparition, en 1955, de la théorie quantique de la supraconductivité de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) [44], aucun modèle microscopique ne permettait de comprendre les

fondements de ces deux manifestations expérimentales. Les premières théories, apparues dès 1933, proposent donc des approches phénoménologiques qui ont permis de définir plusieurs paramètres caractéristiques de l'état supraconducteur.

**Longueur de pénétration de London ; théorie électromagnétique de London** Le premier modèle est proposé par les frères H. et F. London en 1935 [45]. Ces derniers appliquent les équations de Maxwell à un conducteur parfait (système d'électrons libres en l'absence de tout frottement) en imposant  $B=0$  au sein du matériau. Elles rendent également compte de l'existence d'une zone de transition, en surface de l'échantillon, dans laquelle le champ magnétique décroît (exponentiellement) d'une valeur  $B=B_{ext}$  à  $B=0$ . Cette épaisseur appelée longueur de pénétration de London s'exprime comme :

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n q^2}} \quad (1.20)$$

avec  $n$  la concentration des électrons supraconducteurs et  $\mu_0$  la perméabilité du vide.

**Théorie de Ginzburg-Landau (GL)** La seconde description phénoménologique de la supraconductivité est donnée en 1953 par V. L. Ginzburg et L. D. Landau [46]. Elle se fonde sur les théories des transitions de phases de Landau. Le paramètre d'ordre complexe introduit pour cette transition de phase de la supraconductivité correspond à une fonction  $\Psi(x)$  telle que :

$$\Psi(x) = \sqrt{n_s} e^{i\theta} \quad (1.21)$$

avec  $n_s$  la concentration d'électrons supraconducteurs et  $\theta$  la phase de la fonction d'onde.

La théorie de GL décrit l'état supraconducteur en faisant appel à la longueur de pénétration  $\lambda$ . Elle utilise également une longueur de cohérence  $\xi(T)$  qui définit la longueur minimale sur laquelle peut s'établir l'état supraconducteur (passage d'une valeur nulle à une valeur maximale de la fonction d'onde  $\Psi(x)$ ). De cette longueur découle le champ critique  $H_{c,2}$  :

$$H_{c,2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\xi(T)\lambda_L} \quad (1.22)$$

$\Phi_0$  étant le quantum de flux magnétique  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ .

Dès 1930, plusieurs anomalies dans le comportement magnétique de certains supraconducteurs ont été observées. Pourtant, ce n'est qu'en 1955 que A. A. Abrikosov démontre, à partir des équations de GL, l'existence de supraconducteurs d'un second type [47]. Ces derniers se distinguent des supraconducteurs considérés jusqu'alors par leur diagramme de phase ( $H(T)$ ) plus complexe (figure 1.8), où un état mixte sépare la phase normale de l'état supraconducteur avec effet Meissner. Ainsi, lorsque le matériau se trouve dans l'état Meissner, l'application d'un champ magnétique supérieur à  $H_{c1}$  entraîne la pénétration progressive du champ magnétique  $B$  au sein de l'échantillon sous formes de vortex. Ces derniers correspondent à des filaments de phase normale dans la phase supraconductrice et portent chacun un quantum de flux magnétique  $\Phi_0$ . Sous l'effet de ce champ magnétique, une boucle de supercourant se forme à la frontière des deux phases afin d'écranter le champ magnétique sur une longueur  $\lambda$ . Le nombre de vortex

augmente avec  $B$ . A l'approche du second champ critique, ces derniers occupent tout le volume ; l'état normal prédomine puis disparaît complètement à  $H_{c2}$ .

A cette époque, plusieurs mesures expérimentales de la longueur de pénétration du champ magnétique dans certains supraconducteurs aboutissaient à des valeurs plus importantes que la valeur théorique  $\lambda_L$  introduite par London. Il s'est avéré que cette différence provenait du désordre. En effet, la longueur  $\lambda$  introduite par la théorie GL correspond à la longueur nécessaire à l'écrantage du champ magnétique. Ce paramètre dépend de la densité d'électrons supraconducteurs mais aussi de leur libre parcours moyen  $\ell$ . Il en va de même de la longueur de corrélation qui diffère de la longueur de corrélation intrinsèque  $\xi_0$  définie à partir du principe d'incertitude d'Heisenberg ( $\xi_0 \propto \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}$ ). Ainsi, dans un supraconducteur dit "*propre*" c'est à dire pour lequel le libre parcours moyen est grand,  $\lambda = \lambda_0$  et  $\xi = \xi_0$ . Dans sa limite "*sale*" ( $\ell \rightarrow 0$ ), les longueurs caractéristiques deviennent :

$$\begin{aligned}\xi^2 &= \xi_0 \ell \\ \lambda^2 &\approx \lambda_L^2 \frac{\xi_0}{\ell}\end{aligned}\tag{1.23}$$

Si la preuve expérimentale de l'existence des supraconducteurs de type II par une observation directe des vortex n'a pu être donnée qu'en 1967 [48], Abrikosov a toutefois prédit leur existence ainsi que la condition nécessaire de l'état mixte. A savoir :

$$\begin{aligned}\frac{\lambda}{\xi} &< \frac{1}{\sqrt{2}} && \text{Le supraconducteur est de type I} \\ \frac{\lambda}{\xi} &> \frac{1}{\sqrt{2}} && \text{Le supraconducteur est de type II}\end{aligned}\tag{1.24}$$

Du fait du désordre, un supraconducteur de type I peut donc devenir de type II.

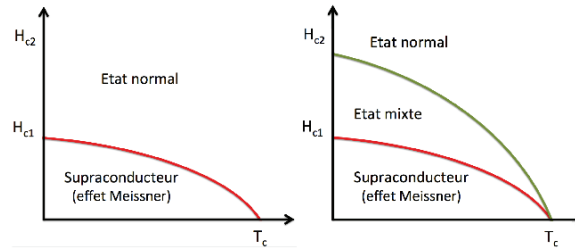


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase  $H_c(T_c)$  des supraconducteurs de type I et II.

**Théorie BCS** Élaborée en 1957, la théorie BCS est la seule théorie fournissant à ce jour une explication microscopique du phénomène de supraconductivité. Elle montre qu'il peut exister une interaction attractive entre les électrons via les vibrations du réseau ; les phonons. Cette dernière va entraîner l'appariement des électrons de vecteurs d'onde et de spin opposés sous la forme de "paires de Cooper". En dessous d'une certaine température ( $T_c$ ), les paires ainsi formés, vont condenser dans un état fondamental ouvrant ainsi un gap de largeur  $2\Delta$  (2 fois

l'énergie nécessaire pour briser une paire) dans la densité d'état autour du niveau de Fermi. L'état fondamental du condensat est alors décrit par une fonction d'onde cohérente  $\Psi(x)$  dont la longueur de cohérence est  $\xi_0$ .

Le résultat principal de la théorie BCS a été la prédiction, dans la limite de couplage faible, de la dépendance de la température critique en champ nul avec la densité d'état au niveau de Fermi ( $N(E_F)$ ) :

$$T_c = 0,85\theta_D e^{(-\frac{1}{N(E_F)V_0})} \quad (1.25)$$

Avec  $V_0$  le potentiel d'interaction électron-phonon et  $\theta_D$  la température de Debye.

De même, l'énergie du gap à température nulle est donnée par :

$$\Delta_0 = 1,76k_B T_c \quad (1.26)$$

D'autres travaux théoriques sont venus, par la suite, étoffer cette théorie. Ainsi, en ajoutant les interactions Coulombiennes, la théorie de Migdal-Eliashberg [49], [50] aboutit à une description plus complète de l'équation du gap supraconducteur et qui dépend donc des deux paramètres ;  $\lambda_{e-ph}$  la constante de couplage électron-phonon et  $\mu^*$  le potentiel de Coulomb retardé défini comme suit :

$$\lambda_{e-ph} = 2 \int \frac{g(\omega)f(\omega)}{\omega} d\omega \quad (1.27)$$

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln(\frac{\omega_{el}}{\omega_{ph}})}$$

avec  $g(\omega)$  le carré de l'élément de matrice électron-phonon et  $f(\omega)$  la densité d'état de phonons. Mc Millan a résolu numériquement ces équations et aboutit à une nouvelle formule semi-empirique décrivant l'évolution de la  $T_c$  [40]. Cette équation peut être simplifiée dans le cas où un seul mode de phonon entre en jeu dans le couplage et s'écrit [51] ;

$$T_c = \omega_0 e^{\frac{-1}{\frac{\lambda_{e-ph}}{1+\lambda_{e-ph}} - \mu^*}} \quad (1.28)$$

avec  $\omega_0$  la fréquence moyenne des phonons.

## 1.4 Propriétés électroniques et supraconductivité du diamant

### 1.4.1 Structure de bande du diamant

Comme nous l'avons déjà vu dans la section 1.2.4, le diamant est un semi-conducteur à gap indirect de 5,5 eV. La caractérisation de couches de diamant monocristallin par Spectroscopie de Photoémission résolue en Angle (ARPES) montre que la structure de la bande électronique d'un échantillon dopé au delà de la transition métal-isolant est similaire à celle d'un échantillon

dopé en deçà, à la position du niveau de Fermi près [52].

La fonction de dispersion de la bande de valence a été étudiée expérimentalement et théoriquement. Cette dernière, située au point  $\Gamma$  en centre de zone de Brillouin, se compose de trois sous-bandes ; trous lourds ( $hh$ ), trous légers ( $lh$ ) et spin-orbite ( $so$ ). Les sous bandes  $hh$  et  $lh$  sont dégénérées en  $\Gamma$  tandis que la bande  $so$  se situe à plus basse énergie ( $\Delta_{so}=6$  meV [53]) du fait des interactions spin-orbites. Des mesures ARPES ont été effectuées en 2009 (sur la ligne de lumière CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL) sur un échantillon de concentration en bore de  $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et synthétisé au laboratoire. La figure 1.9 a) présente le spectre de la bande de valence obtenu [54]. Les surfaces de Fermi de chaque sous bandes sont présentées en b). Comme on peut le constater, celles des trous légers et spin-orbite sont plutôt sphériques. La bande des trous lourds, en revanche, présente des ré-entrances (plus visible en c)). Malgré cela, le vecteur de Fermi, déduit des spectres, d'environ  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ , est relativement proche de celui déduit d'un simple modèle de Drude  $k_F = (3\pi N_B)^{1/3} = 0,35 \text{ \AA}^{-1}$ .

La figure c) représente le résultat de calculs de surface de Fermi à partir des fonctions de dispersion données par la théorie k.p et présentées si dessous ;

$$\begin{aligned} E_{hh,lh} &= A\kappa^2 \pm (B^2\kappa^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2))^{\frac{1}{2}} \\ E_{so} &= A\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m} - \Delta_{so} \end{aligned} \quad (1.29)$$

avec  $\kappa = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$

Les paramètres A, B et C sont liée aux paramètres de Luttinger et permettent de prendre en compte la non parabolicité de la bande de valence et son évolution en dehors des axes principaux.

Plusieurs valeurs de masse effectives des trous ( $m_{hh}^*$ ,  $m_{lh}^*$  et  $m_{so}^*$ ) ont été calculées [55], [56], [57], [58], [59] ou mesurées directement [54], [60], [61], [62].

Si on fait l'approximation de bandes paraboliques, on peut calculer la masse effective moyenne de densité d'états comme :

$$m^* = (m_{hh}^{*3/2} + m_{lh}^{*3/2} + m_{so}^{*3/2})^{2/3} \quad (1.30)$$

En prenant les masses effectives mesurées par résonance cyclotron par Naka et al. ( $m_{lh}^* = 0,260$ ,  $m_{hh}^* = 0,67$ ,  $m_{so}^* = 0,374$ ) on obtient  $m^* = 0,94$ .

Il convient de noter que la masse effective optique moyenne  $m_{opt}^*$  n'est pas calculée de cette façon mais par une moyenne harmonique :

$$m_{opt}^* = \frac{m_{hh}^{3/2} + m_{lh}^{3/2} + m_{so}^{3/2}}{m_{hh}^{1/2} + m_{lh}^{1/2} + m_{so}^{1/2}} \quad (1.31)$$

Soit  $m_{opt}^* = 0,47$  pour les mêmes masses effectives.

Nous utiliserons ces deux valeurs dans la suite du manuscrit.

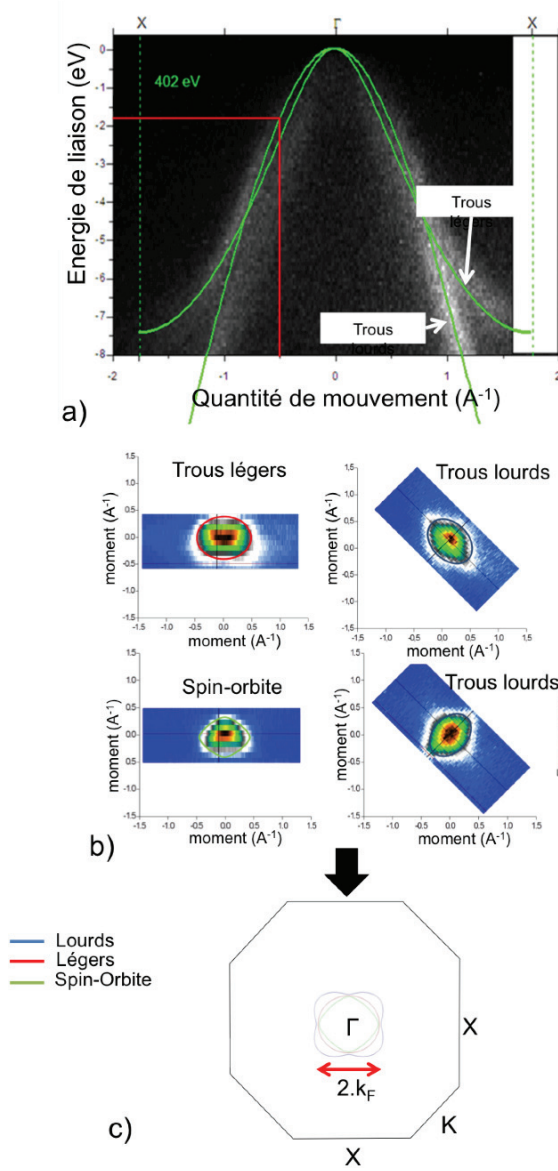


FIGURE 1.9 – a) Spectre de la bande de valence mesuré par ARPES. Les lignes vertes correspondent à des calculs *ab initio*. b) Surfaces de Fermi mesurées pour chaque sous bandes. c) Surface de Fermi dans la zone de Brillouin. La surface est calculée à partir des équations 1.29 et à partir des paramètres de Luttinger donnés par [55].

## 1.4.2 Transition Métal-Isolant dans le diamant

### 1.4.2.1 Vue d'ensemble

La figure 1.10 représente les mesures de transport effectuées précédemment au sein de l'équipe sur des échantillons de diamant [63]. En a) est donnée la dépendance en température d'une série

de couches de diamant monocristallin d'épaisseur micrométrique élaborées à différents dopages. On constate que lorsque la concentration de Bore (mesurée par SIMS) augmente, le comportement des échantillons passe d'un état isolant avec une résistivité qui tend vers l'infini lorsque  $T$  tend vers 0 à un comportement métallique. A  $T=0K$ , on constate qu'il n'existe pas d'état métallique ; le diamant passe directement d'un état isolant à un état supraconducteur aux alentours de  $4,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

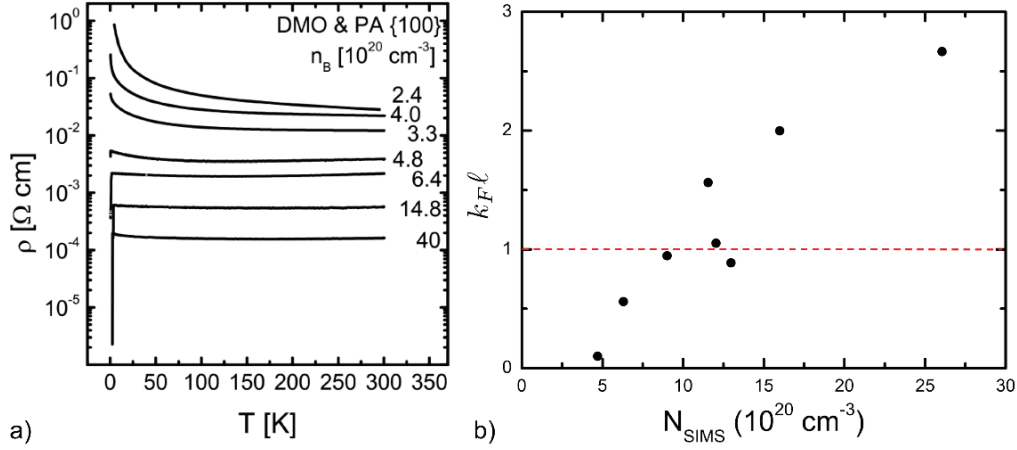


FIGURE 1.10 – Résultats des mesures de transport sur couches de diamant d'épaisseur micrométrique effectuées au sein de l'équipe entre 2006 et 2008 a) Résistivité en fonction de la température [36]. b) Paramètre de Ioffe et Regel  $k_F \ell$  pour quelques échantillons de la série.

Dans la gamme de dopage mesurée (de 2 à  $30 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), la résistivité diminue de plus de 2 décades (300 à  $3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ).

Il est possible, à partir du modèle de Drude et avec les mesures de conductivité, de déduire certains paramètres caractéristiques du système. Nous prendrons une concentration de l'ordre de  $1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  :

- Vecteur d'onde de Fermi  $k_F$ . Il existe des vecteurs spécifiques  $k_{F,ii}$  sur chaque sous bande ( $ii \equiv lh, hh$  et  $so$ ) qui sont liés au vecteur d'onde totale par la relation  $k_{F,ii} = k_F (\frac{m_{ii}^*}{m^*})$ . Pour la concentration considérée,  $k_F = (3\pi^2 N)^{1/3} \simeq 3 \text{ nm}^{-1}$ .
- L'énergie de Fermi  $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^* m_e}$ . Elle est d'environ 0,36 eV.
- Le libre parcours moyen  $\ell$ . Il est différent pour chaque bande et est donné par ;  $\ell_{ii} = C_{ii} \frac{\hbar k_F \sigma}{q^2 N}$  avec  $C_{ii} = \frac{m_{opt}^*}{(m_{ii}^* m_{opt}^*)^{1/2}}$ . Pour chaque sous bande, le pré-facteur est de  $C_{lh} = 0,91$ ,  $C_{hh} = 0,57$  et  $C_{so} = 0,76$ . Nous estimerons la valeur moyenne de  $\ell$  en utilisant  $C = 0,75$ . La conductivité d'une couche dopée à  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  étant d'environ  $100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  On peut estimer le libre parcours moyen à environ 0,9 nm.
- La paramètres de Ioffe et Regel  $k_F \ell$  est donné par  $k_F \ell = \frac{\hbar \sigma (3\pi^2 N)^{2/3}}{N q^2} (\frac{m_{opt}^*}{m^*}) \simeq 2$ . Le diamant est donc proche de la limite de localisation forte ( $k_F \ell \propto 1$ ).



Les  $k_F \ell$  déduit de certains échantillons de la série sont reportés figure 1.10. On constate qu'ils diminuent avec la concentration de bore et qu'ils sont de l'ordre de 1 suggérant que le système est proche d'une transition d'Anderson. Toutefois, nous avons vu dans la figure 1.6 de la section 1.3.1.2 que la concentration critique du diamant était en bon accord avec le modèle de la TMI de Mott. Comme l'illustre le schéma 1.11 le diamant se trouve donc à la limite des deux types de transitions avec  $\ell \sim r_B^*(3, 5\text{\AA}) \sim \frac{1}{k_F} \sim a$  (le pas du réseau).

Le diamant présente en effet un rayon de bohr effectif de l'ordre de 3,5 Å qui est donc de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen élastique  $\ell$ .

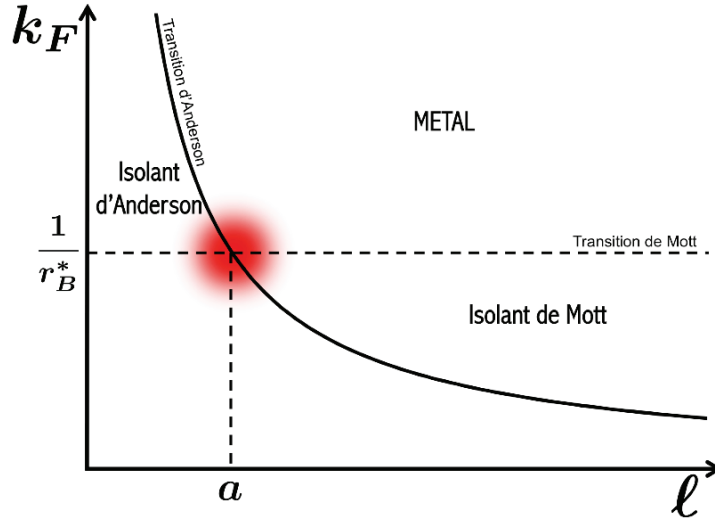


FIGURE 1.11 – Schéma d'illustration de l'occurrence des transitions métal-isolant de type Mott et de type Anderson. La zone rouge permet de positionner le diamant.

## 1.4.2.2 Côté isolant de la transition

Un transport de type VRH a été observé du côté isolant de la TMI. Comme on peut le voir dans la figure ci-contre, l'utilisation d'un exposant  $m = 1/4$  permet de modéliser parfaitement les mesures expérimentales de  $\sigma$ . Les coefficients de Hall suivent également cette loi, comme prédit par Gruenwald et al. en 1981 [64]. Un transport de type Efros-Schlovskii a été observé par Tshepe et al. [65] et Sato et al. [66] pour des échantillons plus faiblement dopés de l'ordre de  $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

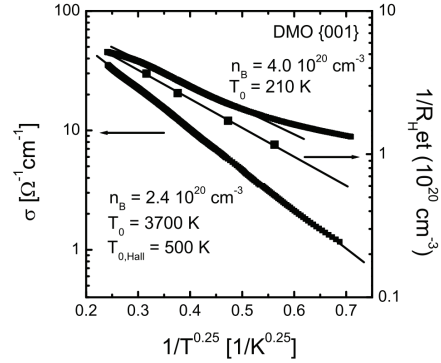


FIGURE 1.12 – Mise en évidence d'un transport de type VRH de Mott dans des couches de diamant de concentration  $2,4$  et  $4,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [63].

## 1.4.2.3 Côté métallique de la transition

Si on s'intéresse aux courbes  $\rho(T)$  (figure 1.10 a)) situées du côté métallique de la TMI, on constate qu'en dessous de 100-150K, (température pour laquelle  $L_\phi \sim \ell$ ) la résistivité augmente faiblement lorsque la température diminue. Cette augmentation correspond à un effet combiné des interactions électron-électron ( $\sigma \propto \sqrt{T}$ ) et de la localisation faible faisant intervenir un mécanisme de diffusion inélastique électron-phonon (avec  $p=2$  [67]). Elle peut être décrite comme :

$$\sigma(T) = \sigma_0 + A\sqrt{T} + BT \quad (1.32)$$

La figure ci-contre montre que, pour des températures situées entre 5 et 30 K environ, ce modèle permet de reproduire l'allure des courbes expérimentales avec des valeurs raisonnables de  $A$  (1 à  $10 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1/2}$ ) et  $B$  (1 à  $10 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

## 1.4.2.4 Transition Métal-isolant ; concentration critique et loi d'échelle

Comme nous l'avons mentionné dans la section 4.5, l'ensemble des paramètres sont renormalisés à l'approche de la transition métal-isolant. La conductivité à 0K doit ainsi, selon la loi d'échelle, varier comme  $\frac{g_c}{\xi}$  soit  $\sigma_0 \propto (\frac{N}{N_c} - 1)^{-\nu}$ .  $\sigma_0$  a été déduite de modélisation des courbes  $\sigma(T)$  avec l'équation 1.32 et sont présentées en fonction du dopage dans la figure 1.14.

L'utilisation d'un paramètre d'ordre  $\nu = 1$  permet de décrire quasiment parfaitement les résultats expérimentaux sans l'utilisation d'un paramètre ajustable. On obtient donc :

$$\sigma_0 \propto \frac{1}{\xi} \approx 0,1 \left( \frac{e^2}{\hbar} \right) \left( \frac{1}{r_B^*} \right) \left( \frac{N}{N_c} - 1 \right)^{-1} \quad (1.33)$$

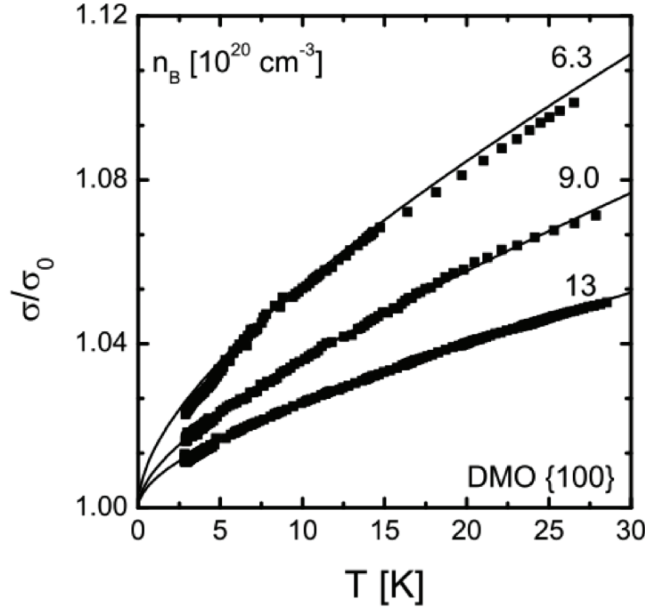


FIGURE 1.13 – Dépendance en température de la conductivité renormalisée  $\sigma/\sigma_0$  pour trois couches métalliques à divers taux de dopages [63]. Les lignes noires correspondent au modèle de l'équation 1.32.

avec  $a$  le rayon de Bohr ( $r_B^* \approx 3,5 \text{ \AA}$ ) et une concentration critique d'environ  $4,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur est en très bon accord avec celle que l'on peut calculer par le biais de la condition de Mott  $N_c^{1/3} r_B^* \leq 0,25$  (cf. equation 1.5) qui est de  $4,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Elle est en revanche un peu plus élevée que celle rapportée par Kawano et al. [68] de l'université de Waseda qui se situe entre 3 et  $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  selon que la concentration soit évaluée par SIMS ou effet Hall. Tshepe et al. mesurent quand à eux, une concentration critique presque 10 fois plus grande ( $3,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) [65] dans le cas du diamant implanté. Dans la mesure où les concentrations de bore sont majoritairement relevées par le biais de mesures SIMS, les écarts observés sur les valeurs de  $N_c$  peuvent être expliqués par l'incorporation de bore non actifs. On peut citer par exemple des bores non substitutionnels ainsi que des dimères de bore  $B_2$  [69].

La valeur  $\nu = 1$  a également déjà été observée dans d'autres systèmes tels que les métaux désordonnés [70] mais aussi des semi-conducteurs compensés (Ge :Sb [71], Si :P,B [72], Ge :Ga,As [73]) ou non (Ge :Sb [74]) ainsi que des alliages amorphes ([70], [75], [76], [77]). Notons enfin qu'un paramètre  $\nu = 1,7$  a été obtenu par Tshepe et al. sur des échantillons de diamant implanté.

Enfin, notons que Klein et al. ont également observé une dépendance en  $T^{1/3}$  de la conductivité pour deux échantillons très proches de la concentration critique ( $3$  et  $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) suggérant un exposant  $\eta = 3$  [63], [36].

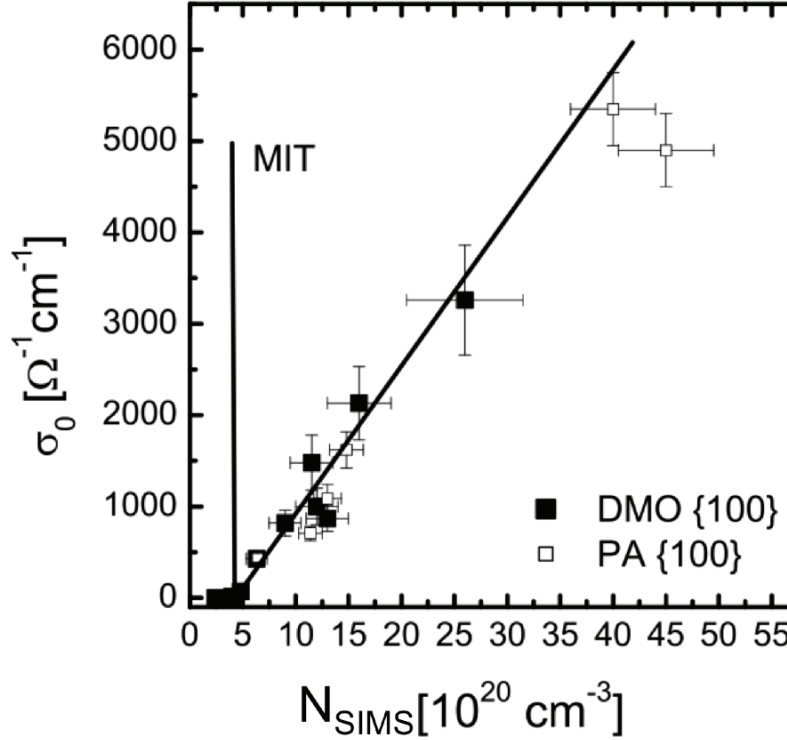


FIGURE 1.14 – Évolution de  $\sigma_0$  en fonction de la concentration de bore dans les couches (déduite de profils SIMS). La conductivité à  $T=0$  K est déduite de modélisation des courbes expérimentales par l'équation 1.32. La droite noire correspond à une loi d'échelle de la TMI décrite par un exposant critique  $\nu = 1$  [63].

### 1.4.3 Supraconductivité du diamant

#### 1.4.3.1 Introduction historique

L'idée qu'un semi-conducteur puisse devenir supraconducteur lorsqu'il est dopé au delà de la TMI est apparue dans les années 60 [78], [79]. S'en est suivie l'investigation de plusieurs systèmes intrinsèquement dopés tels que SnTe [80], [81], GeTe [82], [83], PbTe [84], [85] ou  $\text{La}_{3-y}\text{Se}_4$  [86], [87] et plus tard  $\text{SrTiO}_3$  [88], [89]. La supraconductivité y restait toutefois relativement faible avec des  $T_c < 100$  mK. Selon la théorie BCS, la température de transition peut être renforcée par le biais de deux paramètres principaux ; la densité de porteurs au niveau de Fermi  $N(E_F)$  et le potentiel d'interaction électron-phonon  $V_0$  (cf. équation 1.25). La fréquence du mode de phonon impliqué dans le couplage intervient quand à elle à deux niveaux ; dans la fréquence de Debye mais aussi majoritairement dans la constante de couplage électron-phonon  $\lambda_{e-ph}$ . Pour être grand,  $\omega$  nécessite des structures covalentes et des atomes légers.

Dans les années 90, des structures de type cages telles que les clathrates de silicium ou les fullerènes ont pu être dopées avec succès par intercalations d'éléments alcalins. Cela a permis d'aboutir à de fortes densité d'états (de l'ordre de quelques 10 états/eV/spin/maille) et des

$T_c \sim 7\text{K}$  ( $Ba_8Si_{46}$  [90]) à 30K dans les cas de  $Rb_3C_{60}$  [91] ont été observées. Les principales limitations de la température de transition de ces systèmes réside dans le paramètre  $V_0$ , de quelques 10 meV ou encore à la fréquence moyenne des phonon, limitée par la coordination  $sp^2$  du carbone des fullerènes ou encore la masse importante des atomes de silicium dans les clathrates.

En 2003, un potentiel  $V_0$  de 280 meV, est calculé pour un diamant dopé [92]. Cette valeur, qui est analogue à celle du supraconducteur covalent  $MgB_2$  fortement étudié alors [93], est favorisée par l'hybridation  $sp^3$  des atomes de carbone qui conduit à un fort couplage électron-phonon. A "dopages" équivalents toutefois ( $MgB_2$  est un système naturellement dopé), sa  $T_c$  reste inférieure à celle du diborure de magnésium. La structure lamellaire de ce dernier lui confère en effet une densité d'état 2D (c'est à dire importante y compris pour de faibles densité électroniques). En 2004, la supraconductivité du diamant est mise en évidence pour la première fois par Ekimov et al. dans un échantillon poly-cristallin fortement dopé au bore de type HPHT [94]. Cette observation est confirmée sur du diamant élaboré par croissance MPCVD, qu'il soit poly-cristallin [95], [96] ou monocristallin [97]. Une  $T_c$  de l'ordre de 60 K est prédite pour un dopage de l'ordre de 30% at. [98] (cf. figure 1.15). Toutefois, à l'heure actuelle, une telle concentration de porteurs n'a pas pu être atteinte du fait notamment de l'agrégation du dopant ou de la présence de défauts caractéristiques de la croissance plasma. Ainsi, les températures critiques les plus élevées rapportées sont de 10 K pour le diamant polycristallin et 10 K sur un échantillon de diamant monocristallin d'orientation (111) [68]. Notons que récemment, des onset de transition (abaissement de la résistance) à 25 K ont été observés dans les mêmes systèmes [99].

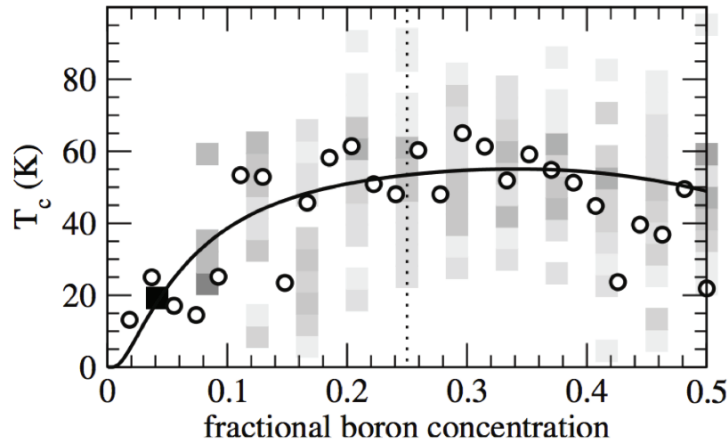


FIGURE 1.15 – Dépendance de la température critique du diamant en fonction du taux de dopage obtenu par calculs *ab initio* [98].

#### 1.4.3.2 Un supraconducteur sale :

Les premières mesures de magnétorésistance entreprises sur le diamant [94], [97], [95] ont révélé des champs critiques de l'ordre de 1T.

Ces valeurs, bien plus grandes que les centaines de mT généralement attendues pour un supraconducteur de type I ont porté à croire que le diamant pouvait être de type II du fait du désordre induit par le dopage. Plus tard, la présence de vortex a pu être confirmée par une observation directe au STM (voir figure ci-contre). Les longueurs de cohérence  $\xi$  déduites des diagrammes de phase  $H_{c,2}(T)$  prennent des valeurs de 10 à 30 nm pour des échantillons polycristallins élaborés par MPCVD [96] et de 15 à 20 nm pour des diamants mono (100) [97], [100]. La longueur de pénétration du champ, est elle d'environ 50 nm [101] et la longueur de London  $\lambda_L$

peut être calculée à environ 100 nm pour un dopage de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Les mesures STM ont permis d'évaluer les longueurs  $\xi_0$  à environ 240 nm. Le libre parcours moyens  $\ell$  étant de l'ordre de 0,5 nm (voir section 1.4.2), on retrouve bien  $\xi \simeq \sqrt{\xi_0 \ell}$  et la situation d'un supraconducteur en limite sale avec  $\ell \ll \xi \ll \lambda_L$ .

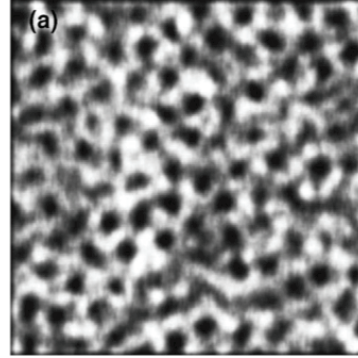


FIGURE 1.16 – Cartographie STM ( $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ ) du réseau de vortex d'un échantillon de diamant sous un champ de 1200 Oe [102]. Du fait du désordre, ces derniers ne constituent pas un réseau d'Abrikosov parfait [102], [103] [104].

#### 1.4.3.3 Une supraconductivité conventionnelle ?

Dès 2003 [92], puis, après la découverte expérimentale de la supraconductivité du diamant, plusieurs calculs théoriques ont été entrepris pour accéder à une constante de couplage électron phonon [105], [106], [107], [108], [51]. Ces études aboutissant à des valeurs compatibles avec les  $T_c$  mesurées dans le matériau laissent donc penser à une supraconductivité médiée par les phonons dans ce système.

Par la suite, d'autres travaux ont permis d'apporter plusieurs indices allant dans le sens d'une supraconductivité conventionnelle.

1) L'ouverture d'un gap dans la densité d'état au dessous de la température critique a été observée par le biais de plusieurs techniques comme le STM [102], la STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) [104], [109], [100], [110], des mesures optiques de réflectance dans l'Infra-Rouge [101] ou de spectroscopie par photoémission [111]. Toutes décrivent des résultats compatibles avec la théorie BCS ainsi que des énergies caractéristiques d'une supraconductivité en couplage faible comme le montre l'évolution de la largeur du gap en fonction de la température présenté en exemple figure 1.17 [102].

2) L'abaissement de la fréquence ainsi que l'élargissement du mode optique de phonons de centre de zone de Brillouin, conséquence du couplage avec les électrons a été observée expérimentalement par spectroscopie Raman [113], [104] et diffusion inélastique de rayons X [114], [115]. Un abaissement de 5% particulièrement important dans la région de la zone de Brillouin occu-

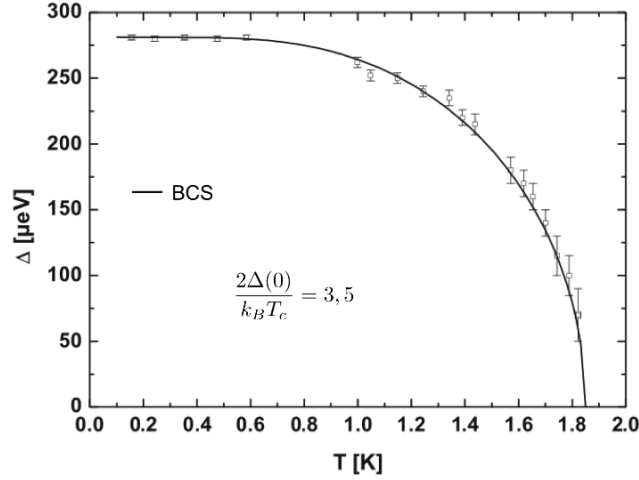


FIGURE 1.17 – Evolution de la largeur du gap supraconducteur mesurée par STM en fonction de la température [102]. Les mesures suivent les prédictions BCS pour une  $T_c$  de 1,85 K. Le ratio de la moitié de la largeur du gap extrapolée à  $T=0$  sur la valeur de la  $T_c$  est de 1,76 est caractéristique d'un couplage faible [112].

pée par les porteurs libres a été rapporté, qui reste toutefois inférieur aux prédictions utilisant l'approximation du crystal virtuel (VCA) [115].

3) Une dépendance de la  $T_c$  avec la masse  $M$  de l'isotope. D'après la théorie BCS, cette dernière doit évoluer comme  $\beta = -\frac{d\log(T_c)}{d\log(M)} > 0,5$ . Plusieurs études ont été menées dans ce but sur des échantillons de diamant après substitution isotopique du carbone ou du bore afin de mettre en évidence l'interaction entre les porteurs et le réseau. Des mesures sur des échantillons HPHT aboutissent à des valeurs de  $\beta = 1,8$  ou  $1,4 \pm 0,4$  selon que la température critique soit déduite de mesure de chaleur spécifiques [116], ou de résistivité [117]. Des mesures  $R(T)$  effectuée sur des échantillons de diamant MPCVD d'orientation (100) donnent quant à eux des exposants isotopiques situés entre 0,6 et 1,8 [118]. La modification de la température du fait de la substitution isotopique confirme donc l'influence des phonons dans le mécanisme d'appariement de porteurs.

Les mesures de transport effectuées sur des couches épaisses de diamant monocristallin ont permis d'élaborer un diagramme de phase de la supraconductivité [63], [68]. Ces derniers sont présentés figure 1.18. Le diagramme en a) a été obtenu à l'Institut Néel sur des échantillons d'orientation (100) tandis que la figure b) représente les résultats de l'équipe de l'université de Waseda selon les trois orientations (100), (111) et (110).

On constate que, si les températures critiques obtenues par Kawano et al. sont plus élevées que celles mesurées à l'Institut, les deux diagrammes ont la même allure et présentent deux particularités :

- L'état supraconducteur apparait pour une concentration critique de bore  $N_{c,s}$  d'environ  $4,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  qui correspond également à la concentration critique de la TMI. Une

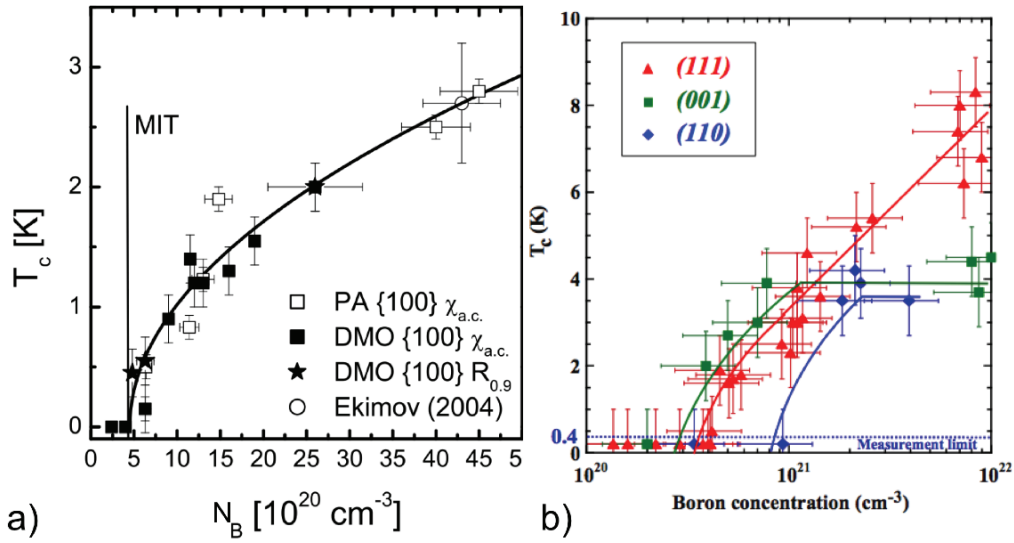


FIGURE 1.18 – Diagramme de phase du diamant monocristallin d'orientation. a) obtenu à l'Institut Néel pour des couches orientée selon (100) [63]. La dépendance de la  $T_c$  avec le dopage (donné par SIMS) suit une loi en racine de type  $(\frac{N_B}{N_C} - 1)^{0,5}$ . La concentration critique obtenue, d'environ  $4,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , est la même que celle de la transition métal-isolant. b) Diagramme de phase obtenu par l'équipe Kawano et al. [68] pour les trois orientations cristallines. Ici encore, la concentration est déduite de mesures SIMS.

concentration critique plus faible ( $\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  pour (100)) et dépendante de l'orientation cristalline est obtenue par l'équipe de l'université de Waseda. Cet écart se trouve réduit autour  $3\text{-}5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  lorsque la concentration de porteurs est déduite de mesures d'effet Hall.

- La  $T_c$  augmente avec la concentration de dopant selon une loi en racine telle que  $(\frac{N_B}{N_{c,s}} - 1)^{0,5}$ .

Comme nous l'avons déjà mentionné, la théorie BCS prévoit une dépendance exponentielle de la température critique avec la densité d'état au niveau de Fermi (equation 1.25). Or cela n'est pas observé expérimentalement. La constante de couplage électron-phonon moyenne  $\lambda_{e-ph}$  a été évaluée dans le diamant par plusieurs calculs théoriques. Des modélisations par une méthode VCA (Virtual Crystal Approximation) [51], [119], supercellule périodique [107], [105] ou encore, les deux combinées [120]. La prise en compte du désordre induit par le dopage via un potentiel aléatoire a également été tentée [121]. L'ensemble de ces calculs donnent des valeurs de  $\lambda_{e-ph}$  situées entre 0,15 et 0,55 pour des dopages situés entre 1 et 5% at., soit environ  $2 \text{ à } 9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .

Dans les métaux, la valeur du potentiel de Coulomb écranté  $\mu^*$  se situe entre 0,1 et 0,15. En effet, l'échelle d'énergie des phonons  $k_B \Theta_D$  y est bien plus faible que celle des électrons  $E_F$ . Le



rapport des deux énergies est de quelque centaines et on peut approcher  $\mu^*$  par :

$$\mu^* \simeq \frac{1}{\ln(\frac{E_F}{k_B \Theta_D})} \simeq \frac{1}{\ln(1000)} \simeq 0,15 \quad (1.34)$$

$\mu^*$  étant beaucoup plus difficile à calculer que  $\lambda_{e-ph}$ , des valeurs situées entre 0,1 et 0,15 ont été utilisées dans la plupart des calculs pour déduire les température critiques du diamant. Ces dernières s'avèrent être du même ordre de grandeur que les  $T_c$  expérimentales, mais pour des concentrations de l'ordre de  $50.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  uniquement (voir figure 1.19).

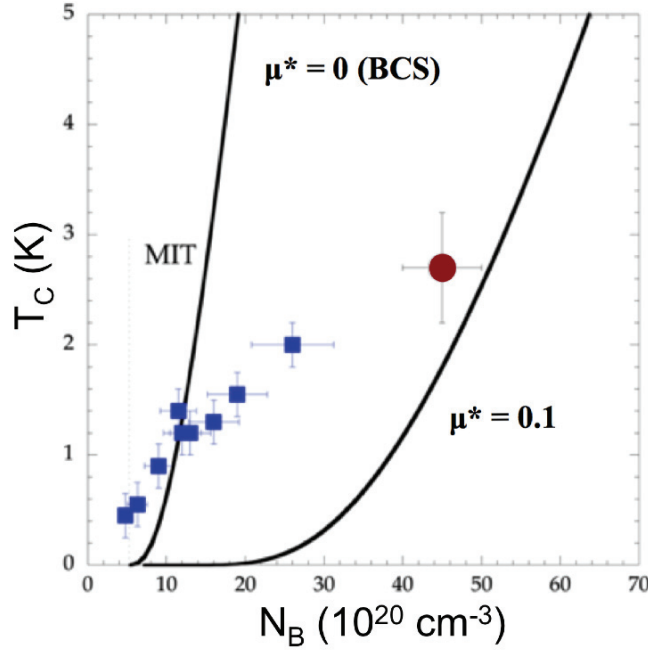


FIGURE 1.19 – Dépendance en dopage de la température critique supraconductrice du diamant. Les points bleus correspondent aux points expérimentaux rapportés par Klein et al. [63]. La mesure historique d'Ekimov et al. [94] est en rouge. Les deux courbes en trait plein correspondent au modèle BCS pour une valeur moyenne des  $\lambda_{e-ph}$  obtenus par calculs *ab initio* [120],[92], [51], [105], [106] et un potentiel de Coulomb de 0,1 ou de 0.

Toutefois, dans le diamant, le rapport  $\frac{E_F}{k_B \Theta_D} < 3$  c'est à dire bien inférieur à celui d'un métal classique. L'effet de retard est donc très faible. De plus, l'onset de supraconductivité (c'est à dire l'apparition des premières  $T_c$ ) coïncide avec la TMI.  $\mu$  et  $\lambda_{e-ph}$  doivent tous deux tendre vers 0 à proximité de la transition et on devrait avoir  $\lambda_{e-ph} \rightarrow 0$  et  $\mu^* \sim \mu \rightarrow 0$  pour les faibles dopages. Comme on peut le voir dans la figure 1.19, les  $T_c$  expérimentales sont justement anormalement élevées dans cette zone et présentent une dépendance en loi de puissance avec le dopage.

Des observations similaires ont été reportées dans d'autres supraconducteurs désordonnés à proximité de la transition métal-isolant et ont été expliquées par Soulen et al. par une augmentation du potentiel de couplage du fait de la réduction de l'écrantage à l'approche de la TMI [122]. Cette explication pourrait, dans le cas du diamant justifier les températures anormalement

élevées à l'approche de  $5.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

## 1.5 Contexte expérimental ; le cas du Si :B

L'existence d'un état supraconducteur dans le Silicium a été prédit dès 2003 [90], [51] pour des dopages de quelques % at. c'est à dire, supérieurs à la limite de solubilité du bore dans le matériau (de l'ordre de 1,2 % at.). La technique de dopage hors-équilibre GILD (Gas Immersion Laser Doping), mise en place pour le silicium par D. Debarre de l'IEF d'Orsay en 1999 [123], a permis de dépasser cette limitation. La première transition supra a pu être observée en 2006 à l'Institut Néel [124].

Tout comme le C :B, plusieurs travaux apportent des indices quand à la nature BCS du mécanisme à l'origine de la supraconductivité. Une étude par spectroscopie Raman révèle la présence d'un amortissement de certains modes optiques de phonons au centre de la zone de Brillouin [124] tandis que des mesures STM révèlent l'ouverture d'un gap dont l'évolution avec la température révèle un mode de couplage faible en bon accord avec la théorie BCS [125].

Les calculs de longueurs caractéristiques montrent que le Si :B est, tout comme le diamant, un supraconducteur de type I devenu type II du fait du désordre. Le  $k_F \ell$ , toutefois, y est de l'ordre de 10 ce qui signifie qu'aucune localisation par le désordre n'est attendue dans ce système. On a bien ;

$$\xi_0 > d_{\perp} > \lambda_L > \ell \quad (1.35)$$

Des mesures de transports ont été menées à l'Institut Néel afin d'étudier l'évolution de la  $T_c$  avec le dopage et l'épaisseur des couches [126] [127]. L'étude du diagramme de phase (figure 1.20) montre que la supraconductivité apparaît aux alentours de 1,5 % at. soit  $N_{c,s} \approx 7,5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et que les  $T_c$ , bien que plus faibles ( $< 800 \text{ mK}$ ), évoluent de façon similaire au diamant *i.e* valeurs importantes au niveau de l'onset de supraconductivité [126]. Cette dépendance est elle aussi en désaccord avec la théorie BCS ainsi que les calculs *ab initio* [51] présentés en noir dans la figure 1.20. Notons toutefois qu'ici, *contrairement au diamant, la densité de porteurs nécessaire pour induire la supraconductivité est près de 1000 fois supérieur à la concentration critique de la TMI* ( $N_{c,s} \gg N_c \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

Parallèlement, les mesures ont révélé une diminution de la  $T_c$  avec l'épaisseur des couches supraconductrices [128] (voir figure 1.20). Étrangement, il semble que l'onset de supraconductivité soit proportionnel à l'inverse de l'épaisseur des couches ( $N_{c,s} \propto \frac{1}{d_{\perp}}$ ) de sorte que l'ensemble des séries mesurées peuvent être superposées selon  $T_c(N_B d_{\perp}) \approx T_{c,0}(1 - \frac{A}{N_B d_{\perp}})$  avec  $T_c \sim 750 \text{ mK}$  et  $A \sim 8(\pm 1).10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

## 1.6 Situation de notre travail et motivations

L'étude de la supraconductivité du diamant monocristallin a connu une forte expansion à partir de sa découverte en 2004. Le diamant représentait en effet le semi-conducteur supracon-

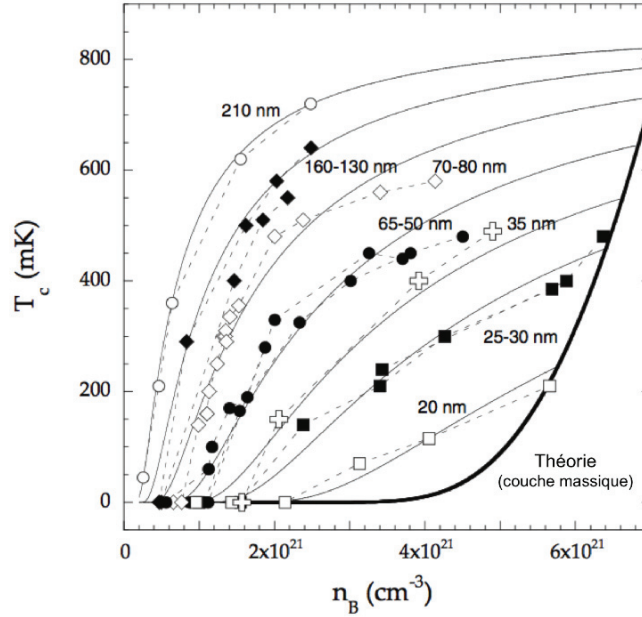


FIGURE 1.20 – Evolution de la  $T_c$  avec le dopage pour des séries de couches de Si :B d'épaisseurs différentes (tiré de [128]). La ligne noire épaisse correspond à l'évolution prédite par les calculs *ab initio* dans le cadre d'un mécanisme BCS [51].

ducteur le plus prometteur pour l'obtention de hautes températures critiques. Toutefois, des limitations dans l'obtention de hautes  $T_c$ , liées à des problématiques de croissance et de dopage se sont rapidement imposées.

Plusieurs études, tant théoriques qu'expérimentales présentant un ensemble d'indices appuyant la thèse d'un couplage électron-phonon à l'origine de l'état supraconducteur dans le matériau. La dépendance anormale de la  $T_c$  avec le dopage a pu être en partie expliquée par une renormalisation de  $\lambda_{e-ph}$  et  $\mu^*$  à l'approche de la TMI. Le nombre de travaux sur le sujet a rapidement diminué aux alentours de 2009. Dès lors, la recherche a principalement perduré au sein des laboratoires impliqués dans la croissance du diamant lourdement dopés avec, en premier lieu, l'Université de Waseda à Tokyo. L'objectif premier étant l'amélioration des conditions de croissances pour l'obtention de  $T_c$  plus élevées [68], [99].

Comme nous l'avons vu dans la section 1.4.2, le rôle des corrélations électroniques et du désordre à l'origine de la transition métal-isolant a fait l'objet de nombreuses études. Dans certains systèmes, une transition directe entre un état supraconducteur et un état isolant est observée (transition supraconducteur-isolant ou TSI). Dans une telle situation, le problème se complique puisqu'il est nécessaire de prendre en compte une nouvelle énergie, à savoir l'interaction attractive entre les électrons à l'origine de la supraconductivité ( $k_B T_c$ ). Cette problématique fait l'objet d'un nombre important de travaux, mais l'origine de la TSI reste encore activement débattue puisque deux scénarios s'opposent depuis près de 25 ans. Le premier scénario, est un modèle fermionique, élaboré par Finkel'stein [129] dans lequel les interactions Coulombiennes,

renforcées par le désordre entrent en compétition avec les interactions attractives et détruisent l'état supraconducteur. On a donc une variation de l'amplitude du paramètre d'ordre supraconducteur  $|\Psi|$ . Le second, le modèle de Fisher [130], est un scénario bosonique basé sur des fluctuations de phase  $\theta$  du paramètre d'ordre. Ici, le désordre localise les paires de Cooper qui forment alors des îlots supraconducteurs non cohérents entre eux.

Le point de départ de ce travail de thèse était d'**utiliser le diamant comme système de base pour l'étude de la transition supraconducteur-isolant**. En octobre 2011, lorsque cette thèse a débuté, plusieurs indices semblaient en effet indiquer que le C :B pouvait être un matériau d'intérêt pour l'étude de la TSI ;

- La transition isolant-métal coïncide avec l'apparition de la supraconductivité
- Le système est très désordonné ; il est proche de la limite sale :  $k_F \ell \sim 1$ .
- Des mesures de magnétorésistance d'un échantillon de diamant nanocristallin, réalisées par l'équipe en 2009 ont révélé la présence possible d'un point de croisement [131] (voir figure 1.21). Ce dernier signifie en effet que le système mesuré se situe proche d'une TSI qu'il serait alors possible d'induire par le biais du champ magnétique [132]
- En 2010, l'équipe de l'Université de Waseda rapporte une diminution de la  $T_c$  avec la réduction de l'épaisseur de couches de diamant monocristallin élaborées par MPCVD [133]. La réduction de l'épaisseur d'un système a en effet pour conséquence d'augmenter son "désordre effectif" en diminuant l'écrantage des interactions Coulombiennes entre les porteurs.

L'investigation du comportement du système à l'approche du point critique présentait un double intérêt. Du point de vue de la communauté de la TSI tout d'abord puisqu'il permettait d'ajouter un nouveau matériau *cristallin* à la liste des systèmes étudiés dans ce cadre. La grande majorité d'entre eux étant amorphes ou granulaires. Ensuite, du point de vue du C :B en lui-même. La TSI dans le système ayant déjà été étudiée sur des couches épaisses par variation de la composition (voir section 1.4.3), le déclenchement de la transition par le biais d'une réduction de l'épaisseur offrait une nouvelle approche du problème ; une meilleure compréhension des mécanismes qui sont à l'oeuvre pouvant éclairer le comportement anormal de la  $T_c$  à l'approche de  $N_c$ . Rappelons que l'observation en 2008 d'un diagramme de phase similaire au diamant dans le Si :B ([126]) qui, lui, ne présente pas de transition directe supraconducteur-isolant pouvait remettre en cause le scénario élaboré pour le diamant.

L'utilisation du diamant pour l'étude de la TSI nécessite une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques du matériau ainsi qu'une bonne maîtrise de sa croissance. Il faut en effet pouvoir jouer sur un minimum de deux paramètres ; la dimension à travers l'épaisseur des couches ainsi que leur dopage. L'idée est en effet de pouvoir synthétiser des séries d'échantillons d'épaisseurs variables et de concentration homogène et maîtrisée.

Au début de ce travail, la situation expérimentale concernant la croissance et la caractérisation de diamant monocristallin à l'Institut Néel était la suivante ;

- Une recette de croissance, "historiquement" utilisée dans le cadre des mesures à très basses températures permettait d'obtenir des couches de diamant supraconductrices épaisses (cf.

Klein et al. [63] et le travail de thèse de P. Achatz [36]). Aucune couche de moins de 200 nm n'avait cependant été synthétisée.

- Un an auparavant, l'équipe SC2G avait effectuée de nombreuses modifications sur le réacteur de croissance dédié aux dopages de type  $p$ . Dans le cadre de sa thèse [134], A.Fiori était en train de mettre en place de nouvelles conditions de croissance pour l'obtention de couches de diamant "delta dopées" (couches d'épaisseur nanométriques dopées au delà de la TMI). Caractérisée en transport jusqu'à environ 5-10 K (températures trop élevées pour caractériser l'état supraconducteur), cette recette pouvait être une bonne alternative pour la réalisation de couches fines fortement dopées.
- Le SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) ainsi que le TEM (Transmission Electron Microscopy) étaient les deux techniques utilisées pour mesurer le dopage et l'épaisseur des couches de diamant.

La situation expérimentale semblait donc favorable à l'atteinte des objectifs fixés puisque deux pistes pouvaient être explorées parallèlement ; la réduction de l'épaisseur des couches élaborées avec la recette "historique" et la caractérisation à basse température des couches "delta-dopées". Un travail non négligeable de croissance/caractérisation (épaisseur, dopage) était toutefois nécessaire avant de pouvoir aboutir à des séries d'échantillons répondant aux exigences exposées ci-avant. Dans ce cadre, l'utilisation d'une nouvelle technique de caractérisation physico-chimique des échantillons, moins longue et moins couteuse que le TEM ou le SIMS, s'avérait primordiale.

Nous verrons que la mise en place de l'ellipsométrie spectroscopique nous a permis de répondre à cette attente et que, comme souvent dans la Recherche, les résultats obtenus tant du point de vue de la synthèse des échantillons que de leur caractérisation en transport, les résultats ont été tout autres.

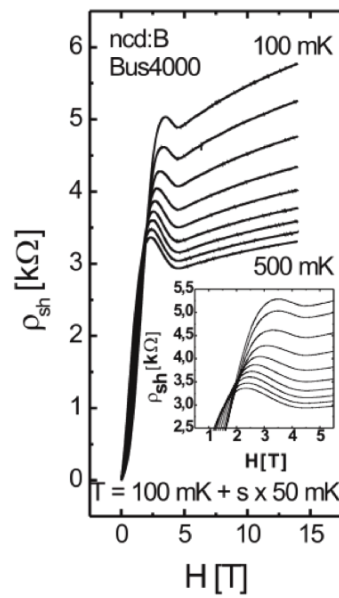


FIGURE 1.21 – Mesures de magnétorésistance à différentes températures sur un échantillon de diamant nanocristallin [131]. En insert, un zoom de la zone correspondant au point de croisement.



# Dispositifs expérimentaux

## Sommaire

<b>2.1</b>	<b>Bâti de croissance NIRIM</b>	<b>40</b>
<b>2.2</b>	<b>Ellipsométrie spectroscopique</b>	<b>42</b>
2.2.1	Principe	42
2.2.2	Ellipsométrie <i>ex situ</i>	45
2.2.3	Ellipsométrie <i>in situ</i> ; mise en place de l'ellipsomètre sur le réacteur	46
<b>2.3</b>	<b>Microscopie électronique à balayage</b>	<b>48</b>
<b>2.4</b>	<b>Spectroscopie Raman</b>	<b>50</b>
<b>2.5</b>	<b>Spectroscopie d'émission d'ions secondaires</b>	<b>50</b>
2.5.1	Principe et instrument	50
2.5.2	Analyse des profils	52
<b>2.6</b>	<b>Mesures de transport</b>	<b>53</b>
2.6.1	Principes	53
2.6.2	Mise en oeuvre	55
<b>2.7</b>	<b>Cryogénie</b>	<b>57</b>
2.7.1	Cryostat à $^3\text{He}$	57
2.7.2	Physical Properties Measurement System (PPMS)	59
2.7.3	Désaimantation adiabatique	60

Ce travail a nécessité l'utilisation d'un grand nombre de dispositifs expérimentaux. Nous décrirons dans ce chapitre le principe des différentes techniques qui ont été utilisées depuis l'élaboration des échantillons jusqu'à leurs mesures à basse température.



## 2.1 Bâti de croissance NIRIM

L'équipe SC2G a acquis depuis une vingtaine d'années une grande expertise dans la croissance du diamant monocristallin. Elle est notamment, avec l'équipe du Pr. Kawarada (Université de Waseda) au Japon, une des seules capable de réaliser des couches supraconductrices. Ces performances sont étroitement liées à la configuration du bâti de croissance que nous décrivons ci-après.

L'ensemble des échantillons étudiés dans cette thèse ont été synthétisés par Dépôt Chimiques en Phase Vapeur assisté pas Plasma Mico-onde (*Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* MPCVD) dans un réacteur de type NIRIM (ancien nom de l'actuel NIMS, laboratoire Japonais qui l'a mis au point). Ce bâti est utilisé par l'équipe SC2G pour des dépôts de diamant monocristallin couvrant une gamme de dopage au bore allant de  $10^{14}$  à  $5.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

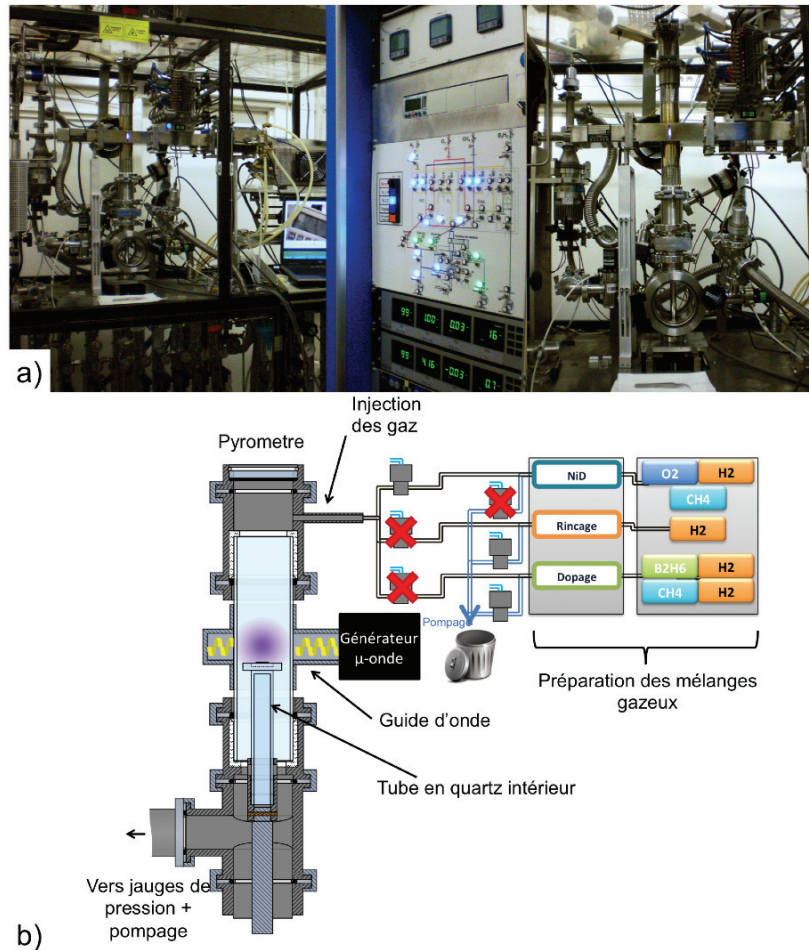


FIGURE 2.1 – Réacteur MPCVD a) Photos du réacteur b) Schéma de principe.

Comme on peut le voir sur la figure 2.1, le réacteur est composé d'un tube vertical en quartz

(de 3,9 cm de diamètre) qui constitue la chambre de réaction et en haut duquel sont injectés les gaz. Nous disposons de trois tubes interchangeables permettant de limiter la contamination au bore lors des croissances aux faibles dopages. Des débitmètres massiques permettent de contrôler l'injection des espèces gazeuses qui transitent à travers l'enceinte de dépôt grâce à un système de pompage primaire situé à l'extrémité inférieure du tube. Une vanne d'étranglement placée en amont de la pompe permet de réguler l'enceinte à des pressions de travail de 2, 4, 33 et 50 torr.

Un générateur micro-onde de puissance ajustable entre 0 et 2000 W permet la formation du plasma à l'intersection du tube et du guide d'onde horizontal. La fréquence du champ électromagnétique est de 2.45 GHz. Un piston de court circuit permet d'ajuster le champ pour obtenir un ventre au niveau du tube.

Le substrat est placé dans l'encoche d'un porte échantillon de silicium. Le but est d'ajuster sa surface avec celle du porte substrat afin de favoriser l'homogénéité du plasma. Le silicium est recouvert d'une couche de diamant nanocristallin pour d'éviter toute contamination de l'échantillon. L'ensemble est placé à l'extrémité d'un tube intérieur<sup>1</sup> de hauteur variable permettant d'ajuster sa position dans la boule de plasma.

Les trois positions de travail que nous utilisons sont présentées figure 2.2.

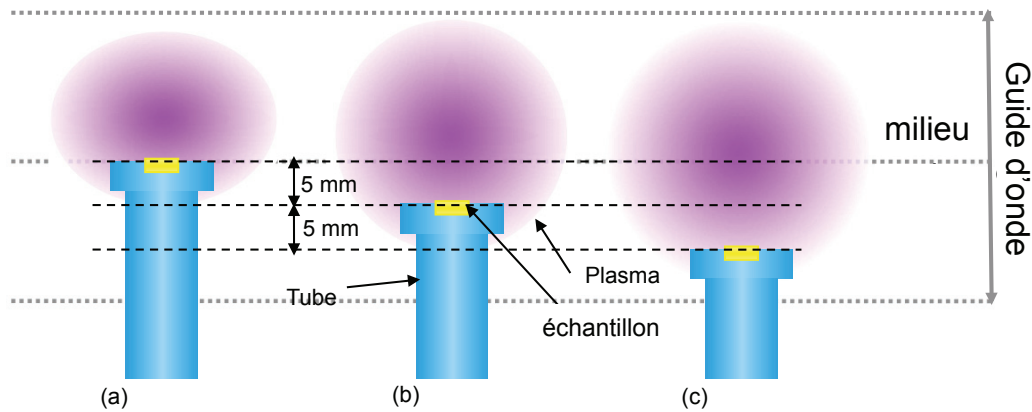


FIGURE 2.2 – Schéma des différentes positions de l'échantillon dans le plasma (a) Position M, (b) Position I, (c) Position B.

- **Position M (milieu)** L'échantillon est placé sur l'axe principal du guide d'onde. Pour une pression de travail de 33 Torr, il est plongé la boule de plasma. Cette configuration permet d'obtenir une croissance rapide et plutôt homogène sur tout l'échantillon. L'incorporation de bore y est plus faible que dans les autres configurations.
- **Position I (Intermédiaire)** Située à 5 mm en dessous de la position M. Pour une pression de travail de 50 Torr, l'échantillon est, ici, à l'extrémité de la boule de plasma.

1. Nous disposons également de trois tubes intérieurs interchangeables afin de limiter les contaminations au bore lors de croissances aux faibles dopages.

La vitesse de croissance est plus faible qu'en M et l'incorporation des impuretés dopantes y est plus efficace.

- **Position B (bas)** L'échantillon est placé dans la limite basse de la boule de plasma. A 50 Torr, cette dernière n'est plus en contact avec l'échantillon. La vitesse de croissance est plus faible qu'en I. Dans cette configuration, le centrage de l'échantillon sur le plasma est délicat et rend difficile une croissance homogène.

Le suivi de la température des échantillons lors de la croissance se fait grâce à un pyromètre placé au dessus du hublot supérieur du réacteur. Sa longueur d'onde de travail est de  $\lambda = 980nm$

Le bâti d'origine a été largement modifié dans le cadre de la thèse d'A.Fiori dans le but de réaliser des couches dopées de quelques nanomètres d'épaisseur possédant des interfaces abruptes (delta-dopage). L'originalité du réacteur réside ainsi dans la mise en parallèle de trois circuits de circulation des gaz. Ceci permet la préparation de trois mélanges simultanément ;  $H_2$  pur, "NID" ( $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ) et "DOP" ( $B_2H_6$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ) et la croissance de couches successivement dopées et non dopées sans interruption de plasma ni variation de la pression totale<sup>2</sup>.

## 2.2 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique particulièrement adaptée à l'étude des couches minces. Elle est non destructive et présente l'avantage de pouvoir être adapté aux réacteurs de croissance, permettant ainsi un suivi *in situ* des épitaxies.

### 2.2.1 Principe

Le principe de l'ellipsométrie spectroscopique est schématisé figure 2.3. Il consiste à envoyer une onde électromagnétique de polarisation rectiligne sur la surface d'un échantillon et à mesurer le changement de sa polarisation après réflexion sur une ou des interfaces planes. Cette technique permet de remonter à de nombreuses informations sur le matériau en question tel que son indice optique ou son épaisseur s'il s'agit d'une couche mince croissant sur un substrat d'indice optique différent.

Considérons la réflexion d'une onde sur l'interface de deux milieux semi-infinis telle que représentée figure 2.4 . La polarisation du champ électrique  $\vec{E}$  d'une onde électromagnétique incidente peut être décrite par deux composantes orthogonales. On appellera  $\vec{E}_{ip}$  et  $\vec{E}_{is}$  les composantes respectivement parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence du faisceau qui se propage dans le milieu (0).

On définit  $N_0$  et  $N_1$  les indices complexes des milieux (0) et (1) tel que  $N=n+ik$ .  $n$  est l'indice optique et  $k$  le coefficient d'extinction du milieu.  $\theta_0$  et  $\theta_1$  représentent respectivement les angles du rayon incident et réfracté. Ils sont reliés par la relation de Snell-Descartes :

---

2. Voir [134] pour informations complémentaires sur l'influence des paramètres et de la position sur la croissance et le dopage du diamant

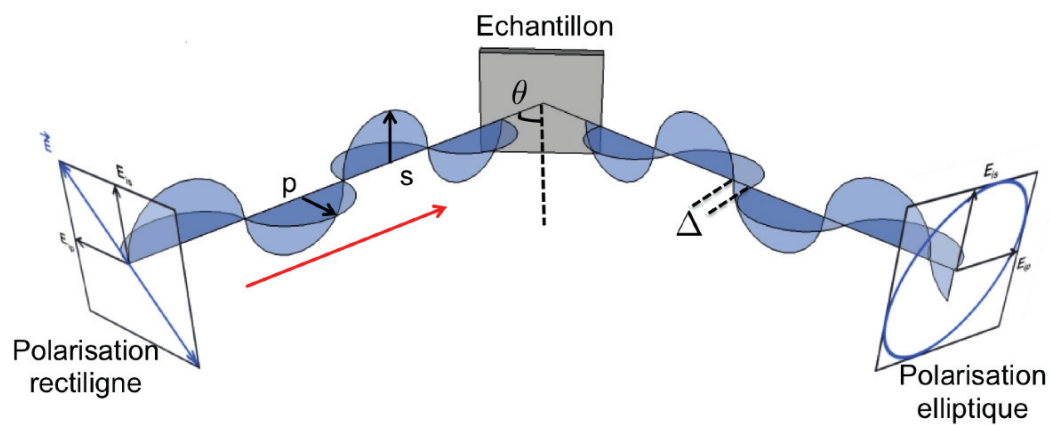


FIGURE 2.3 – Principe de l'ellipsométrie

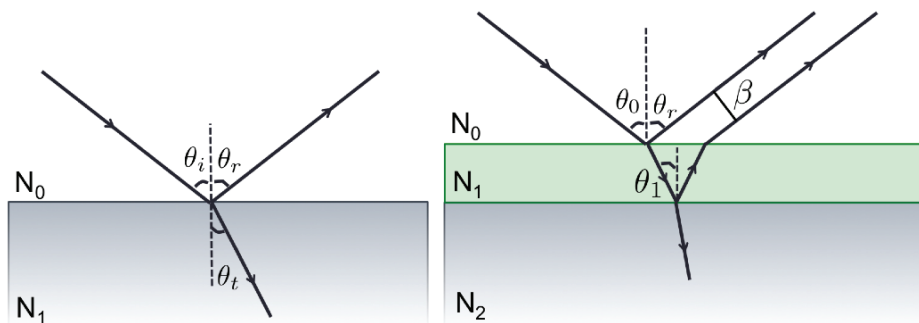


FIGURE 2.4 – Réflexion d'une onde lumineuse sur a) une interface b) deux interfaces

$$N_0 \sin(\theta_0) = N_1 \sin(\theta_1) \quad (2.1)$$

La continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique lors de la réflexion permet de relier les composantes  $E_{ip}$  et  $E_{is}$  de l'onde incidente à celles de l'onde réfléchie par l'intermédiaire de coefficients complexes appelés coefficients de réflexion (2.2). Leurs modules  $|r_p|$ ,  $|r_s|$  et leurs phases expriment donc respectivement la modification des amplitudes et le déphasage des composantes  $(\delta_p, \delta_s)$  introduit par la réflexion.

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| e^{i\delta_p} \\ r_s &= \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| e^{i\delta_s} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Ces coefficients dépendent des indices optiques des milieux traversés ainsi que des angles que font les rayons incidents et réfractés avec la normale à l'interface 2.4. Ils sont donnés par les équations de Fresnel :

$$\begin{aligned} r_{01,s} &= \frac{N_0 \cos(\theta_i) - N_1 \cos(\theta_t)}{N_0 \cos(\theta_i) + N_1 \cos(\theta_t)} \\ r_{01,p} &= \frac{N_1 \cos(\theta_i) - N_0 \cos(\theta_t)}{N_1 \cos(\theta_i) + N_0 \cos(\theta_t)} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Considérons maintenant le cas simple d'une couche d'épaisseur  $d_\perp$  d'indice  $N_1$  déposée sur un substrat semi-infini (figure 2.4). Ici, le rayon incident rencontre deux interfaces (air/couche et couche/substrat).

On peut donc définir  $\beta$  le déphasage entre les deux rayons réfléchis induit par l'interface supplémentaire comme :

$$\beta = 2\pi d_\perp N_1 \frac{\cos(\theta_1)}{\lambda} \quad (2.4)$$

En multipliant ce déphasage par la variation d'amplitude induite par toutes les interfaces, il est possible de remonter aux nouveaux coefficients de réflexion donnés par la somme de toutes les ondes réfléchies :

$$\begin{aligned} r_{012,s} &= \frac{r_{01,s} + r_{12,s} \exp(-2i\beta)}{1 + r_{01,s} r_{12,s} \exp(-2i\beta)} \\ r_{012,p} &= \frac{r_{01,p} + r_{12,p} \exp(-2i\beta)}{1 + r_{01,p} r_{12,p} \exp(-2i\beta)} \end{aligned} \quad (2.5)$$

En pratique, l'ellipsométrie permet de mesurer le rapport des deux coefficients de réflexion noté  $\rho$  et appelé rapport de polarisation :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (2.6)$$

Les angles  $\Psi$  et  $\Delta$  sont appelés angles ellipsométriques.  $\Psi$  est donc définis comme l'arctangente du rapport des amplitudes ( $0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ$ ) tandis que  $\Delta$  est directement lié au déphasage :

$$\begin{aligned} \tan(\Psi) &= \frac{r_{01,p}}{r_{01,s}} \\ \Delta &= \delta_{r_{01,p}} - \delta_{r_{01,s}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Dans les équations 2.3, 2.6 et 2.5, nous pouvons constater que les angles ellipsométriques dépendent d'un nombre fini de paramètres ; l'indice optique du substrat, celui de chaque couche et leurs épaisseurs respectives ( $\tan(\Psi)e^{i\Delta} = \rho(N_0, N_1, N_2, d_\perp, \theta_0)$ ). Ainsi, une superposition de N couches d'indice différentes, met en jeu  $3N+2$  inconnues pour une longueur d'onde  $\lambda$ .

Pour résoudre cette équation, il convient donc de modéliser la réponse optique de l'empilement en supposant que les indices des couches sont connus. Cela permet de réduire le nombre d'inconnues aux seules épaisseurs (N). Ces dernières ne dépendant pas de  $\lambda$ , il suffit de mesurer  $\Psi$  et  $\Delta$  pour un nombre suffisant de longueurs d'ondes.

L'ellipsométrie permet donc théoriquement de caractériser des systèmes allant de simples substrats à des multi-couches complexes. Le volume étudié ne dépendant que de la longueur caractéristique d'atténuation du matériau, cette technique n'est pas exclusivement sensible aux couches fines. Si l'on prend l'exemple d'un substrat de diamant non dopé, il est possible de sonder une profondeur de 500 nm dans le visible.

$$\ell = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (2.8)$$

$\alpha$  est appelé coefficient d'absorption.

Comme nous allons le voir ci-dessous, la complexité de l'ellipsométrie ne réside pas dans sa mise en oeuvre mais principalement dans l'interprétation des spectres pour lesquels une modélisation est nécessaire. Ces modèles mathématiques sont la signature de phénomènes physiques qui peuvent être complexes et dont l'interprétation est souvent délicate. Nous présenterons ces modèles dans la partie 3 et montrerons qu'outre l'épaisseur et l'indice, ils peuvent apporter un grands nombres d'information sur les propriétés de transport de nos couches en particulier.

### 2.2.2 Ellipsométrie *ex situ*

L'équipe SC2G a fait l'acquisition en 2012 d'un ellipsomètre J. A. Woolam M2000 représenté figure 2.5. Ce modèle est constitué d'un support fixe de hauteur réglable sur lequel est placé l'échantillon. Les deux blocs source et détecteur amovibles reposent sur une support mobile permettant d'ajuster l'angle d'incidence ( $75^\circ$  dans notre cas). Cette configuration rasante confère au faisceau une talle d'impact de  $2,5 \times 4 \text{ mm}^2$  c'est à dire plus étendue que nos échantillons ( $3 \times 3 \text{ mm}$ ).

Ce type d'ellipsomètre à compensateur tournant (RCE) a été développé en 1975 et constitue

le modèle d'ellipsomètre commercial le plus moderne. La lumière est fournie par une lampe à arc de Xénon. Le faisceau réfléchi traverse un analyseur et est récupéré par un capteur CCD permettant la mesure simultanée de 490 longueurs d'ondes.

La fenêtre spectrale était initialement comprise entre 245 et 1000 nm. En Août 2013, la mise en place de l'option proche infra-rouge nous a permis d'élargir cette gamme de 210 à 1690 nm.

Trois modes d'acquisition de spectres sont disponibles selon leur temps d'intégration "Fast" ( $\sim 3s$ ), "Standard" ( $\sim 10s$ ) et "Long" ( $\sim 30s$ ). Le logiciel "CompleteEase" nous permet de piloter l'instrument et de modéliser les réponses optiques de nos échantillons.

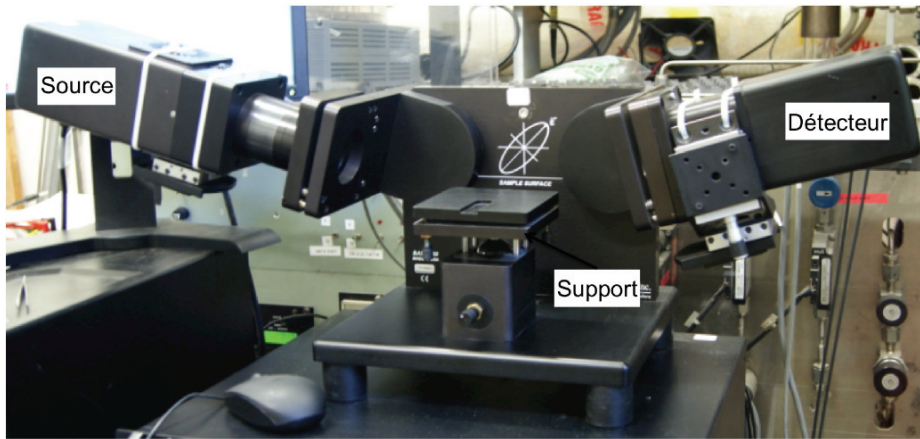


FIGURE 2.5 – Ellipsomètre Woollam M 2000XI

### 2.2.3 Ellipsométrie *in situ* ; mise en place de l'ellipsomètre sur le réacteur

#### 2.2.3.1 Suivi d'une croissance en temps réel

De par sa rapidité d'exécution, l'ellipsométrie spectroscopique est particulièrement adapté au le suivi en temps réel de nos épitaxies.

Nous venons de montrer qu'on peut déduire l'épaisseur d'une couche à condition de connaître ses indices optiques. Nous allons nous focaliser maintenant sur la modification de ces derniers lorsque l'épaisseur de la couche varie dans le temps. Pour ce faire il est nécessaire de considérer que la couche est homogène dans son épaisseur c'est à dire que ses propriétés optiques sont inchangées lors du procédé de croissance ou de dépôt.

Différencions deux cas. Celui où la couche déposée est transparente, c'est à dire pour nous le cas d'une croissance de diamant non dopé, et celui d'une croissance dopée, i.e. absorbante.

- **Cas d'une couche transparente :** Une couche transparente possède par définition un coefficient d'absorption  $k_1=0$ . L'équation 2.4 devient alors :



$$\beta = 2\pi n_1 d_{\perp} \frac{\cos(\theta_1)}{\lambda} \quad (2.9)$$

Ainsi, pour une longueur d'onde fixée, la valeur de  $\beta$  est proportionnelle à l'épaisseur du film et augmente avec celle-ci. Le terme  $\exp(-2i\beta)$  de l'équation 2.5 effectue donc une rotation dans le plan complexe. On observe autrement dit une oscillation périodique de  $\Delta$  pour une valeur périodique de l'épaisseur :

$$d_i = \frac{\lambda}{2n_1 \cos(\theta_1)} \quad (2.10)$$

- **Cas d'une couche absorbante** Dans le cas d'un film absorbant ( $k_1 > 0$ ) les équations 2.5 et 2.6 montrent que l'amplitude des oscillations des angles ellipsométriques diminue avec l'épaisseur du film. Leur trajectoire est une spirale dont le point de convergence correspond à la limite au delà de laquelle l'épaisseur de la couche devient supérieure à la longueur de pénétration définie en 2.8.

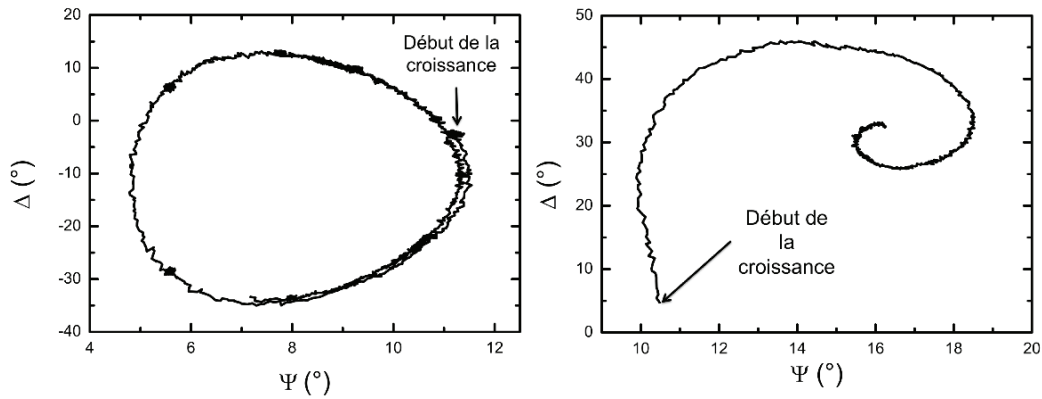


FIGURE 2.6 – Evolution des angles ellipsométriques à  $\lambda = 800nm$  lors de la croissance d'une couche de diamant a) non intentionnellement dopée et b) dopée.

La configuration originale de notre réacteur nous impose plusieurs contraintes pour la mise en place de notre appareil. La configuration *in situ* est présentée figure 2.7.

Les deux éléments de l'appareil sont placés sur des trépieds de part et d'autre de la chambre de réaction. Un alignement soigneux est nécessaire avant chaque croissance afin que le faisceau de lumière passe par les fentes (fixes) situées sur le guide d'onde tout en étant réfléchi par l'échantillon et aboutir sur le centre du détecteur.

Cette configuration nécessite de prendre en compte deux paramètres : l'évolution de l'angle d'incidence avec la hauteur de l'échantillon dans la chambre et l'influence du tube en quartz sur la polarisation du faisceau.

**Angle d'incidence pour les différentes positions de l'échantillon** Des mesures réalisées avec des substrats de Silicium et de diamant connus, c'est à dire mesurés *ex situ* puis



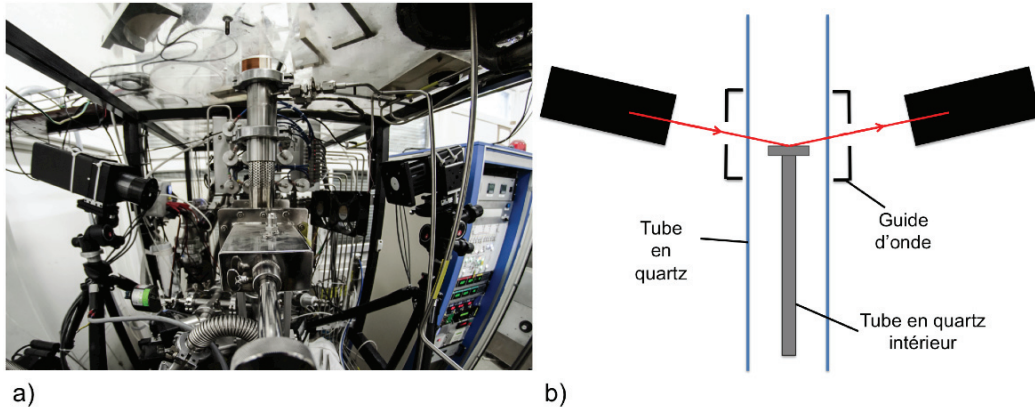


FIGURE 2.7 – Configuration *in situ* a) Photo de l'ellipsometre placé sur le réacteur, b) Schéma du dispositif *in situ*

modélisés, nous ont permis d'aboutir à des angles de travail respectifs de  $71^\circ$  pour la position B et  $75^\circ$  pour la position M. Avant chaque croissance, une mesure du décalage de l'angle par rapport à l'angle travail est effectuée et pris en compte dans le modèle.

### Influence du tube en quartz sur la polarisation

De la même manière, l'influence du tube en quartz est prise en compte dans le modèle avant chaque croissance. Contrairement à d'autres types de réacteurs, le tube en quartz de la chambre n'a pas été élaboré en prévision d'un suivi optique des croissances. En particulier, les contraintes au sein du tube ainsi que sa forme cylindrique donnent lieu à un déphasage des composantes du faisceau. Il est donc nécessaire d'ajouter un décalage de l'angle delta. La dépendance spectrale de ce dernier sera encore différente lors de la croissance du fait de l'augmentation de la température du tube au niveau de la boule de plasma. Nous verrons cela en détail dans la partie 3.3.3.1 du chapitre 3.

L'option *in situ* du logiciel "Complete Ease" propose deux modes de suivi :

- Le mode standard : permet l'acquisition d'un spectre tous les 2.4 s
- Le mode "Fast acquisition" permet une mesure toutes les 0.54 s

## 2.3 Microscopie électronique à balayage

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB-FEG) est un outil permettant l'étude de la surface d'un matériau par le biais d'un faisceau d'électrons. Ce dernier, généré par effet de champ, est focalisé dans une colonne par des lentilles magnétiques puis envoyé sur la surface à analyser. Les électrons peuvent interagir avec le matériau de plusieurs façons. Chaque type d'interaction, reporté figure 2.8(a) apporte un renseignement différent sur la surface de l'objet d'étude ; sa topologie, sa nature chimique ou encore son orientation cristalline.

Dans ce travail, nous avons principalement utilisé la fonction d'imagerie du MEB basée sur la récupération des électrons secondaires. Ces derniers proviennent de l'ionisation d'un atome

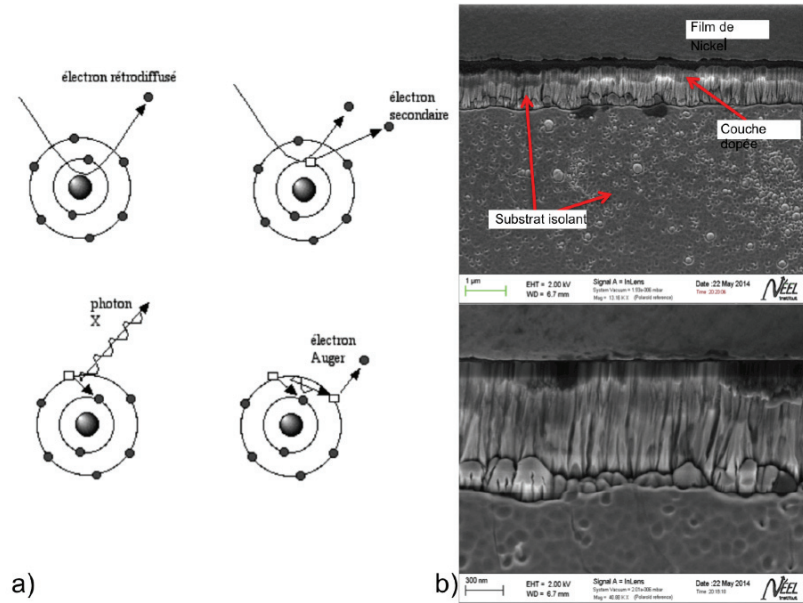


FIGURE 2.8 – a) Interaction electron-matière b) Clichés MEB d’une barre de Hall. Mise en évidence de la déformation due aux effets de charge lors d’un zoom

par un électron primaire de haute énergie (keV). Ils sont arrachés à une couche superficielle de l’atome et possèdent donc une énergie relativement faible ( $\sim 50$  eV). De ce fait, ils sont très sensibles à la topologie de la surface. La variation de l’intensité d’électrons secondaires collectés par le détecteur permet de reconstituer la surface de l’échantillon avec une résolution allant jusqu’à 50nm.

L’impact du faisceau primaire entraîne une accumulation d’électrons en surface du matériau. Ces derniers sont difficilement évacués dans la masse de l’échantillon lorsque il est isolant. Ces effets de charges entraînent alors une déformation du faisceau secondaire ce qui rend son étude très difficile. Nos couches de diamant étant crues sur un substrat isolant, leur observation nécessite une attention particulière. Elle devient particulièrement délicate dans le cas de barres de Hall méso-structurées (cf figure 2.8 (b)). Il convient dans ce cas de figure de réduire au maximum la tension de travail.

A moindre degré ces effets peuvent être favorables. Ils peuvent en effet rendre visible sur l’image MEB un contraste de conductivité du matériau ; une zone plus conductrice paraîtra plus sombre qu’une zone isolante.

L’Institut Néel dispose d’un MEB-FEG de marque Zeiss Ultra+ permettant de descendre à des résolutions de l’ordre du nanomètre. Nous l’avons utilisé exclusivement pour observer la morphologie de surface des échantillons et estimer l’épaisseur des couches dopées sur les barres de Hall après structuration.

## 2.4 Spectroscopie Raman

De la même manière que pour les électrons, l'interaction photons-matière peut fournir des informations très variées sur un matériau. Ainsi, un faisceau de lumière envoyé sur un cristal peut être réfléchi, transmis, absorbé ou diffusé par le milieu. Sur chacune de ces interactions repose une technique de spectroscopie.

La spectroscopie Raman est dédiée à la caractérisation structurale d'un matériau par diffusion inélastique de la lumière. Nous l'avons utilisée pour caractériser certains de nos échantillons.

Son principe consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et d'étudier la valeur de la fréquence de la lumière diffusée relative à celle de la lumière incidente. Cette diffusion peut être divisée en trois catégories selon son énergie (signature du mécanisme d'interaction dont elle découle) qui sont représentées figure 3.36 :

- **Diffusion Rayleigh** C'est le mode de diffusion majoritaire. Le photon incident est diffusé élastiquement par le système. Le signal récupéré a donc la même fréquence que le faisceau incident.
- **Diffusion Raman**
  - **Stokes** Le photon cède de l'énergie au système qui monte dans un état virtuel puis se désexcite vers un niveau d'énergie supérieure au niveau initial en émettant un photon. La fréquence du photon émis est donc inférieure à celle du photon incident.
  - **Anti-Stokes** Le système cède de l'énergie au photon. Il monte vers l'état virtuel puis se désexcite vers un niveau inférieur à son niveau de départ. Il émet un photon dont la fréquence est supérieure à celle du faisceau incident.

La diffusion Raman est associée à la polarisabilité du cristal. Elle est donc intimement liée aux phonons dont l'énergie est bien inférieure à celle des photons incidents. Pour cette raison, une interaction directe photon-phonon est impossible et se fait par l'intermédiaire d'une paire électron/trou. C'est ce processus indirect que représente l'état virtuel.

## 2.5 Spectroscopie d'émission d'ions secondaires

### 2.5.1 Principe et instrument

La Spectroscopie d'émission d'ions secondaires, plus communément connue sous son acronyme anglais SIMS (pour Secondary Ion Mass Spectroscopy) est une technique d'analyse semi-quantitative de la composition chimique d'un matériau. Le principe, schématisé figure 2.10 a), consiste à envoyer un faisceau d'ions sur un échantillon afin d'analyser en masse et en densité le faisceau d'ions secondaires issus de l'abrasion. Elle permet de remonter au profil de concentration d'impuretés dans une matrice.

Les mesures SIMS présentées dans ce manuscrit ont été réalisées par Francois Jomard au laboratoire GeMAC de Versailles. L'instrument, un SIMS CAMECA IMS7F est schématisé figure

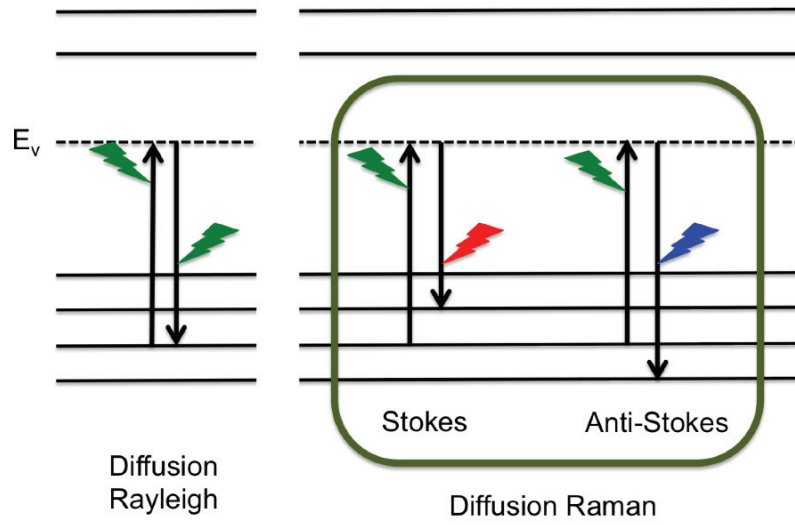


FIGURE 2.9 – Modes de diffusion Raman

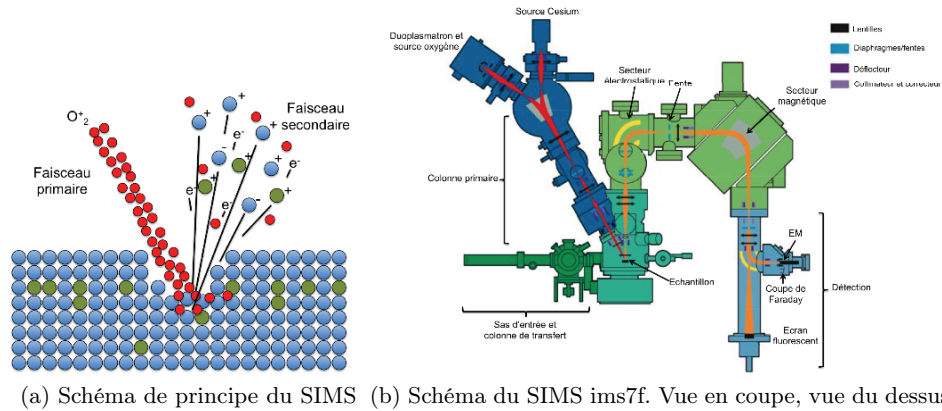


FIGURE 2.10

2.10 b). Un faisceau d'ion primaires  $O_2^+$  est le plus souvent utilisé pour étudier le diamant. Il est généré par un duoplasmatron puis focalisé sur l'échantillon par un système de lentilles électrostatique. Les ions secondaires, qui constituent une partie des atomes éjectés, traversent un secteur électrostatique où ils sont séparés en énergie puis filtrés grâce à une fente. Cette étape permet notamment d'éliminer les ions issus du faisceau primaire pour ne garder que ceux provenant de l'échantillon. Le faisceau attend ensuite un secteur magnétique qui sépare les ions selon leur rapport masse/charge. Les ions, ainsi différenciés, sont enfin dirigés vers :

- Des détecteurs permettant de mesurer l'intensité du faisceau (en coups/s). Un détecteur à coupe de Faraday est utilisé pour les forts courants tandis qu'un électromultiplicateur (EM) permet de détecter les faibles signaux. Cette mesure est réalisée de façon séquentielle ; les espèce ionique recherchées sont détectées les unes à la suite des autres de façon

cyclique. Une option de "beam blanking" est utilisée dans le cas de couches fines. Elle permet d'interrompre l'abrasion de l'échantillon entre chaque cycle ce qui permet de réduire l'écart en profondeur entre chaque détection mais augmente considérablement le temps de mesure.

- Un écran fluorescent afin d'obtenir l'image stigmatique de la zone impactée.

L'ensemble des mesures SIMS présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'aide d'un faisceau d'ion primaire d' $O_2^+$  à une énergie d'impact de 5 keV et un angle d'incidence de  $47^\circ$ . Cette énergie a été abaissée à 0.5 keV (soit un angle de  $49^\circ$ ) pour l'étude des couches fines afin d'augmenter la sensibilité en profondeur de la mesure.

### 2.5.2 Analyse des profils

La mesure SIMS en elle même permet d'aboutir à un profil de couche donnée en Intensité d'ion secondaire (cp/s) en fonction du temps d'abrasion.

Au terme de la mesure, la profondeur du cratère d'abrasion, relevée à l'aide d'un profilomètre mécanique Dektak 8, permet, en admettant une vitesse d'abrasion constante, de convertir le temps d'abrasion en unité de longueur (nm).

La méthode de RSF (Relative Sensitivity Factor) appliquées point par point est ensuite utilisée pour remonter à la concentration de Bore dans la matrice diamant. Elle repose sur le rapport d'intensité provenant du dopant et celle provenant de la matrice :

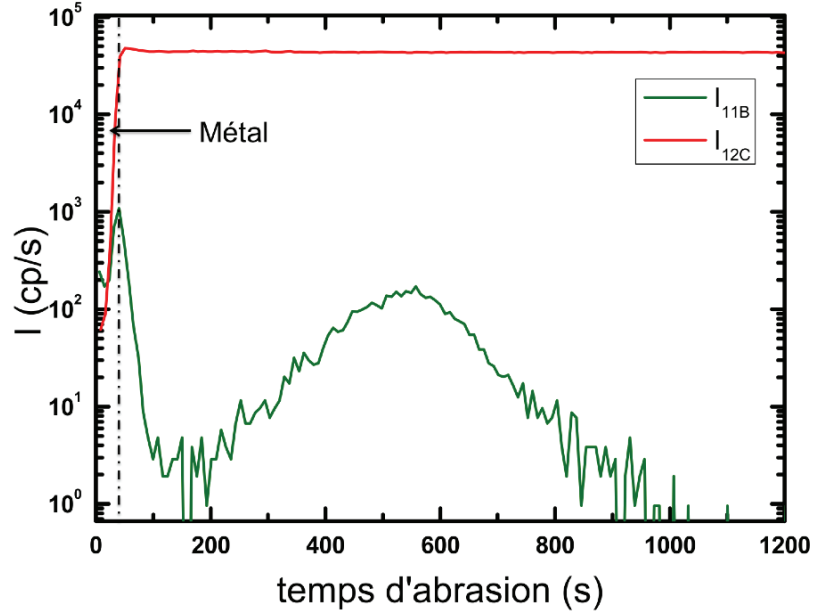
$$[D] = RSF_{D/M} \cdot \frac{I_D}{I_M} \quad (2.11)$$

$[D]$  représente la concentration de dopant en  $cm^{-3}$ ,  $I_D$  l'intensité mesurée pour le dopant (en cp/s) et  $I_M$  l'intensité du signal provenant de la matrice. Le paramètre  $RSF_{D/M}$  est appelé "Relative Sensitivity Factor" pour le dopant D dans la matrice M. Dans le cas du diamant, nous récupérons les signaux du dopant ;  $^{10}B$ ,  $^{11}B$  et de la matrice  $^{12}C$ . Le SIMS est une technique dite semi-quantitative car elle nécessite l'étude d'un échantillon de référence pour convertir l'intensité d'ion mesurée en concentration. Ainsi, après chaque mesure, le profil d'un échantillon de diamant implanté au  $^{11}B$  d'une dose connue est réalisé dans les mêmes conditions expérimentales. Un profil de cet échantillon est présenté à titre d'exemple dans la figure 2.11. La formule ci-dessous appliquée à la référence permet de déduire la valeur du  $RSF_{^{11}B/^{12}C}$  et donc la concentration de  $^{11}B$  dans l'échantillon inconnu via l'équation 2.11.

$$RSF_{^{11}B/^{12}C} = \frac{dose \cdot I_{^{12}C}}{\int_0^t I_{^{11}B} \cdot dt \cdot v} \quad (2.12)$$

La dose de l'échantillon implanté est connue et données en  $cm^{-2}$ . La vitesse  $v$  correspond à sa vitesse d'abrasion qui est supposée constante et déduite de la mesure du cratère.

Enfin, la concentration de Bore totale dans l'échantillon inconnu est calculée en corrigeant la concentration de  $^{11}B$  par son rapport d'abondance isotopique naturel ( $^{10}B/^{11}B \simeq 4$ )

FIGURE 2.11 – Profil de l'échantillon de référence implanté au  $^{11}\text{B}$ 

## 2.6 Mesures de transport

### 2.6.1 Principes

#### 2.6.1.1 Conductivité

L'impédance des couches de diamant fortement dopées est relativement faible. Durant cette thèse nous avons mesuré la conductivité de nos échantillons grâce à une configuration 4 fils. Cette technique présente l'avantage de s'affranchir de la résistance de contact de l'échantillon et son principe est représenté figure 2.12(a).

Cette mesure consiste à polariser l'échantillon (par l'application d'un courant ou d'une tension) entre deux contacts 1 et 2 et à mesurer la chute de potentiel entre les points 3 et 4. De cette résistance il est possible de remonter à la conductivité de la couche par l'intermédiaire d'un facteur de forme qui dépend de la répartition des équipotentielles au sein de l'échantillon. Dans le cas idéal de lignes de courant parallèles (figure 2.12 b), la résistivité peut être donnée par la relation :

$$\rho = R_{\square} d_{\perp} = R \frac{S}{l} \quad (2.13)$$

Avec  $\rho$  la résistivité en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $R_{\square}$  et  $d_{\perp}$  la résistance carré et l'épaisseur de la couche conductrice.  $R$  est la résistance mesurée entre 3 et 4,  $S$  la surface traversée par le courant ( $S = L \cdot d_{\perp}$ ) et  $l$  la distance entre 3 et 4.

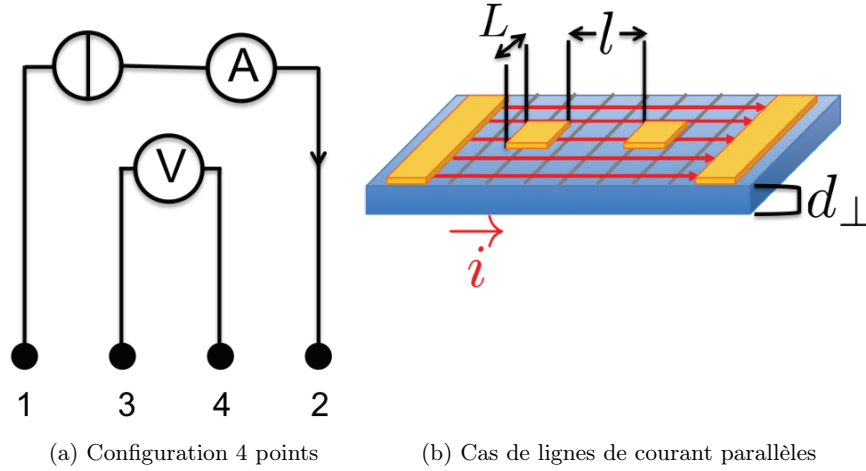


FIGURE 2.12

Il est important de remarquer que la précision de la mesure de hall sera d'autant plus grande que l'on travaille avec ;

- Une géométrie de contact bien maîtrisée. Nous présenterons en détail les géométries utilisées dans notre cas partie 2.6.2.
- Un échantillon homogène ; un contraste de dopage au sein de la couche peut favoriser le passage des porteurs dans les zones les plus conductrices. Une déformation des lignes de courant qui n'est pas prise en compte dans le facteur de géométrie aboutit à une valeur de résistivité erronée. Cette problématique sera détaillée dans le chapitre 2.6.

### 2.6.1.2 Effet Hall et mesure de densité de porteurs

L'effet Hall a été découvert en 1879 par l'américain Edwin Herbert Hall. Son principe est schématisé figure 4.4.

Supposons un conducteur traversé par un courant  $\vec{i}$  et plongé dans un champ magnétique uniforme perpendiculaire  $\vec{B}$ . Chaque porteur, de charge  $q$  ( $q = \pm 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ ), se déplaçant à une vitesse  $\vec{v}$  est soumis à la force de Lorentz telle que ;

$$\vec{F}_{Lorentz} = q \vec{v} \wedge \vec{B} \quad (2.14)$$

Cette force engendre une déviation de la trajectoire des porteurs. En conséquence, ils vont, selon le signe de leur charge, s'accumuler sur l'une ou l'autre des faces latérales du matériau et créer un champ électrique  $\vec{E}_{Hall}$ . Ce dernier va engendrer une force  $\vec{F}_{Hall}$  qui contrebalançant l'influence du champ. C'est la loi de Lenz. L'équilibre s'établira lorsque la somme des forces sera nulle telle que :

$$\vec{F}_{Hall} = q \vec{E}_{Hall} = \vec{F}_{Lorentz} \quad (2.15)$$

A l'équilibre, la tension établie entre les deux faces latérales est appelée tension de Hall.

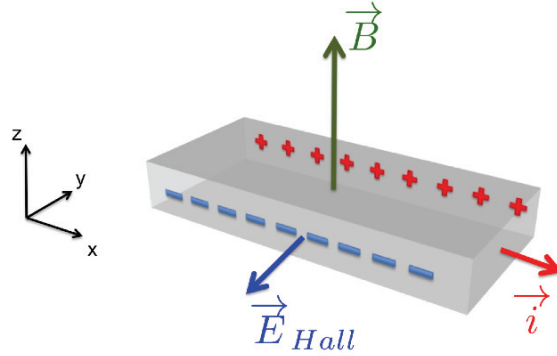


FIGURE 2.13 – Principe de l'effet Hall

Appliquons maintenant ce raisonnement au cas simple d'un conducteur dégénéré comme illustré figure 4.4(b). Nous savons que le courant est défini par  $\vec{i} = Nd_{\perp}q\vec{v}$  avec  $N$  la densité volumique de porteurs en  $\text{cm}^{-3}$  et  $d_{\perp}$  l'épaisseur de la couche métallique. Avec l'aide des relations 2.14 et 2.15 on peut en déduire que la tension de Hall est donnée par :

$$V_H = \frac{iB}{Nqd_{\perp}} \quad (2.16)$$

Concrètement, à une température fixée, la mesure de la tension  $V_H$  sous une rampe de champ magnétique permet d'aboutir à une droite dont la pente est inversement proportionnelle à la densité volumique de porteurs dans le matériau. De cette mesure on peut également en déduire leur mobilité, donnée dans le cas idéal que nous avons choisi par :

$$\mu = \frac{1}{Nq\rho} \quad (2.17)$$

Notons que la mobilité ainsi que la densité surfacique de porteurs  $N_{\square}$  sont toutes deux des grandeurs découlant directement de la mesure, c'est à dire qui ne font pas intervenir d'autres paramètres tels que l'épaisseur de la couche qui sont déterminées par des mesures indépendantes.

Les relations que nous venons d'établir reposent sur un modèle classique et simplifié qui ne considère qu'un seul type de porteurs. Or, nous avons vu au chapitre 1 que, dans le cas du diamant, trois bandes de trous participent à la conduction. Nous aborderons rapidement dans la section 4.3.3 du chapitre 4 les limites qu'imposent un tel modèle simplifié en particulier sur la prise en compte des trois bandes de trous ainsi que la non sphéricité de sa surface de Fermi.

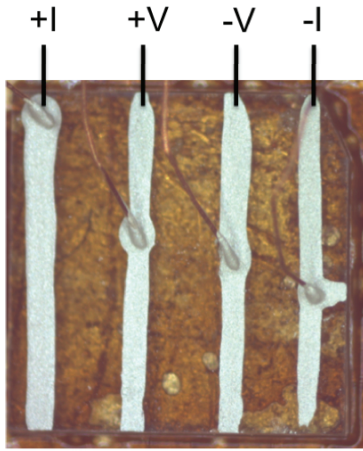
### 2.6.2 Mise en oeuvre

Au cours de cette thèse, plusieurs géométries de contacts ont été testées. Nous les détaillons ci-dessous.

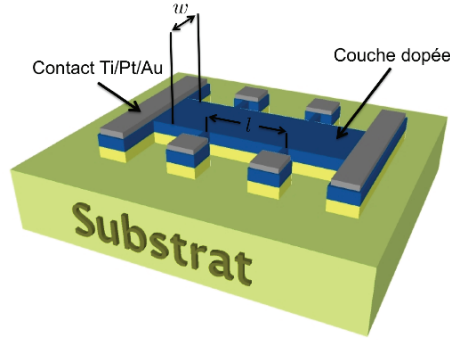


### 2.6.2.1 Laque d'argent

Tous les échantillons ont été mesurés une première fois avec de simples contacts en laque d'argent. Ces derniers sont déposés à la main. Cette technique a été choisie en premier lieu car elle offre un certain nombre d'avantages. Outre la rapidité de sa mise en oeuvre, elle est entièrement réversible ce qui la rend compatible avec d'autres types de mesures telle que l'ellipsométrie ou la diffraction de rayon X. La photographie présentée ci dessous (2.14 a)) figure un échantillon de diamant contacté en vue de mesures de transport basses température. Nous avons choisi des injecteurs traversant toute la hauteur de l'échantillon afin de rendre aussi parallèles que possible les lignes de courant.



(a) Contacts en ligne réalisés à la laque d'argent sur un échantillon de diamant 3x3mm<sup>2</sup>



(b) Barre de Hall méso-structurée

FIGURE 2.14

Nous aborderons les limitations qu'impose une telle configuration dans la partie 4.

### 2.6.2.2 Barres de Hall

#### Objectif

Dans le but de réduire les incertitudes dues à la géométrie des contacts et pour des raisons que nous développerons dans le chapitre 4, nous avons ensuite réalisé sur chaque échantillon des barres de Hall méso-structurées comme représenté figure 2.14 b) Cette configuration confère trois grands intérêts :

- Réduire les incertitudes dans les calculs de  $R_{\square}$  grâce à une connaissance précise du rapport de géométrie. Dans notre cas ;  $R_{\square} = R \frac{w}{l}$  avec  $\frac{w}{l}=0.7$ .
- Empêcher les éventuelles fuites de courant qui pourraient nous donner une valeur erronée de  $R_{\square}$ . On s'assure ainsi que les lignes de courant passent bien entre les contacts de prise de tension.

**Elaboration** Les barres de Hall sont élaborées comme suit :

1. Lithographie par projection de la barre de Hall (résine S1818 de  $2\mu\text{m}$  d'épaisseur) et développement.
2. Retrait des fonds de résine par plasma RIE (Reactive Ion Etching) d'oxygène de 30 s. Cette phase est nécessaire au bon déroulement du Lift-Off.
3. Dépôt de masque de Nickel de 100 nm.
4. Gravure Oxygène de la barre de Hall. Après chaque gravure, une observation MEB ou un test sous pointe est effectué afin de s'assurer que les couches sont bien isolées (i.e la gravure a bien atteint le buffer).
5. Lavage Aqua Regia ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  (1 : 3)) pour retirer le Nickel.
6. Lithographie par projection des contacts et développement (même processus que dans l'étape 1).
7. Retrait des fonds de résine par plasma RIE d'oxygène de 30 s.
8. Dépôt des contacts Titane/Platine/Or (40nm/50nm/30nm)
9. Recuit des contacts sous vide ( $<1.10^5\text{mbar}$ ) pendant 30 minutes à  $T > 600^\circ\text{C}$ . Cette étape permet à la fois d'obtenir des contacts ohmiques en créant une couche de carbure de Titane à l'interface diamant/titane mais aussi de favoriser leur accroche à la surface du diamant très peu rugueux. Nos couches étant fortement dopées, cette phase de recuit n'est pas aussi cruciale que dans le cas d'étude de couches semi-conductrices.

Nous montrerons au chapitre 3 que la mesa-structuration de barres de Hall en vue de mesures de transport a constitué un apport important de notre étude. Cependant, nous montrerons aussi que l'étape 2 de retrait des fonds de résine a malheureusement abouti à une gravure systématique des couches dopées, bien plus importante que ce à quoi nous nous attendions.

## 2.7 Cryogénie

Les températures critiques de transition supraconductrices de nos échantillons étant majoritairement inférieures à 3 Kelvin, il a été nécessaire de faire appel à des techniques de cryogénies basées sur l'utilisation d'Hélium liquide.

Pour cette étude, nous disposons de deux cryostats. Un cryostat  $^3\text{He}$  élaboré au sein de l'Institut Néel ainsi qu'un cryostat commercial PPMS (Physical Properties Measurement System).

Une grande partie des échantillons ont été mesurés à l'aide du PPMS. Dans un premier temps de 300K à 1.8K puis à plus basses température (de 1.8K à 50mK) grâce à l'utilisation d'un porte échantillons spécifique à sels paramagnétiques. Le cryostat  $^3\text{He}$  "fait maison" nous a permis une étude plus approfondie de certains échantillons (de 30K à 280mK). Nous présenterons dans cette partie chacun de ces dispositifs.

### 2.7.1 Cryostat à $^3\text{He}$

Ce cryostat, fabriqué au sein de l'Institut Néel permet d'atteindre des températures de travail situées entre 45 K et 280 mK. Il est basé sur la condensation d' $^3\text{He}$  et son principe est

schématisé figure 2.15(b). L'idée est de créer un point froid afin de condenser l' $^3\text{He}$  stocké dans les charbons sur une paroi en contact thermique avec l'échantillon. Les différentes étapes du procédé sont décrites ci-dessous ;

1. **Chauffage des charbons** Les charbons sont chauffés entre 30 et 40K afin d'en extraire l' $^3\text{He}$ .
2. **Création du point froid** De l' $^4\text{He}$  liquide ( $T \sim 4.2\text{K}$ ) est introduit dans le pot à 1K accolé à la réserve d' $^3\text{He}$ . Le bain est ensuite pompé afin d'atteindre une température d'environ 1.8K suffisante pour créer un point froid.
3. **Condensation** L' $^3\text{He}$  gazeux se condense sur ce point froid et coule au fond de la boîte. Afin de réduire la pression dans la chambre, le chauffage des charbons est coupé et une circulation d'hélium permet de les refroidir à 4K. La température de l' $^3\text{He}$  liquide est ainsi réduite à 280mK.

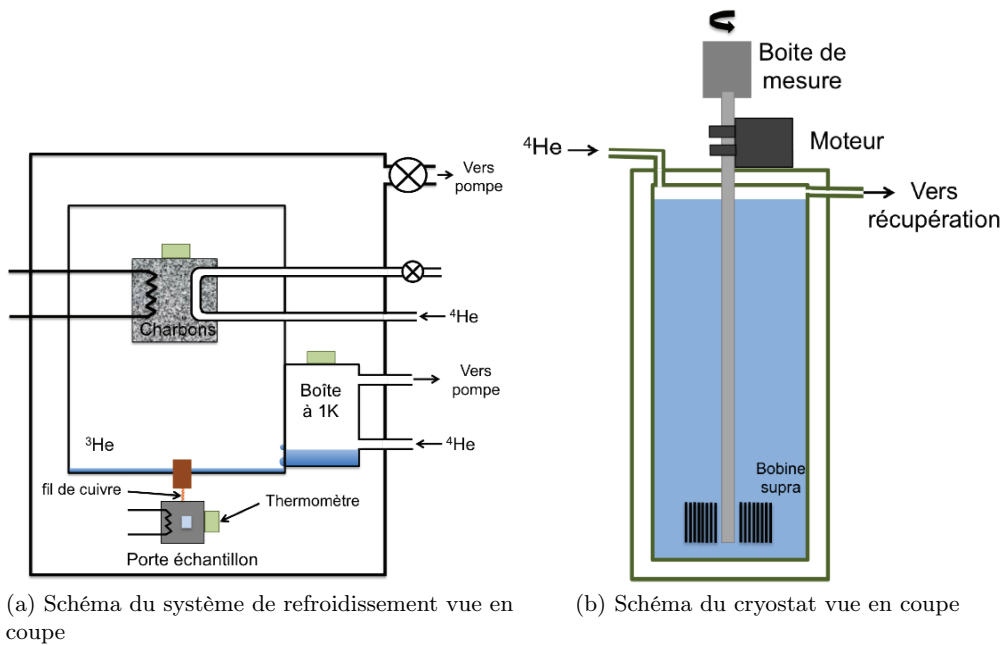


FIGURE 2.15 – Schéma de principe du cryostat  $^3\text{He}$

Trois thermomètres permettent de mesurer la température sur chacune des composantes du dispositif. Une résistance de chauffage permet de réguler la température de l'échantillon de 280mK à 40K. Le porte-échantillon est couplé au bain d' $^3\text{He}$  par l'intermédiaire d'un doigt froid puis d'un fil de  $100\mu\text{m}$  de diamètre, tout deux en cuivre. Ce dernier permet le couplage de l'échantillon au bain d'Hélium liquide tout en minimisant les apports de chaleur provenant du chauffage de l'échantillon et ainsi maximiser l'autonomie du système. A cette même fin, l'ensemble du système de refroidissement est placé sous vide secondaire afin de le découpler thermiquement du milieu extérieur. Ainsi, avec un volume d' $^3\text{He}$  d'environ  $1\text{ cm}^3$ , l'autonomie

du système peut atteindre 72h "à vide" (sans chauffage du porte-substrat).

L'ensemble du dispositif de refroidissement est situé à l'extrémité d'une canne et plongé dans un bain d'hélium liquide. Une bobine supraconductrice située à hauteur de l'échantillon permet de générer un champ magnétique allant jusqu'à 4 Tesla. Son alignement vis à vis de l'échantillon peut être réglée grâce à un moteur situé en haut de canne permettant de faire pivoter ce dernier.

24 fils de mesures sont reportés jusqu'au porte échantillon, représenté dans l'insert de la figure 2.15 b). Du fait de la taille de nos substrats de diamant, nous ne pouvons mesurer que trois échantillons au maximum pour chaque mise à froid.

Un pont de résistance LR 700 permet une mesure 4 points de l'échantillon par polarisation en tension de l'échantillon. La tension de travail se situe entre 0,2 et 2 mV.

### 2.7.2 Physical Properties Measurement System (PPMS)

Le PPMS est un cryostat commercial produit par Quantum Design et dont le système de refroidissement et la plateforme de mesure sont entièrement automatisés. Un système d' $^4\text{He}$  pompé permet de couvrir une gamme de température allant de 400K à 1.82K en environ 2 heures.

La figure 2.16 a) représente une vue coupe du PPMS fournie par le constructeur.

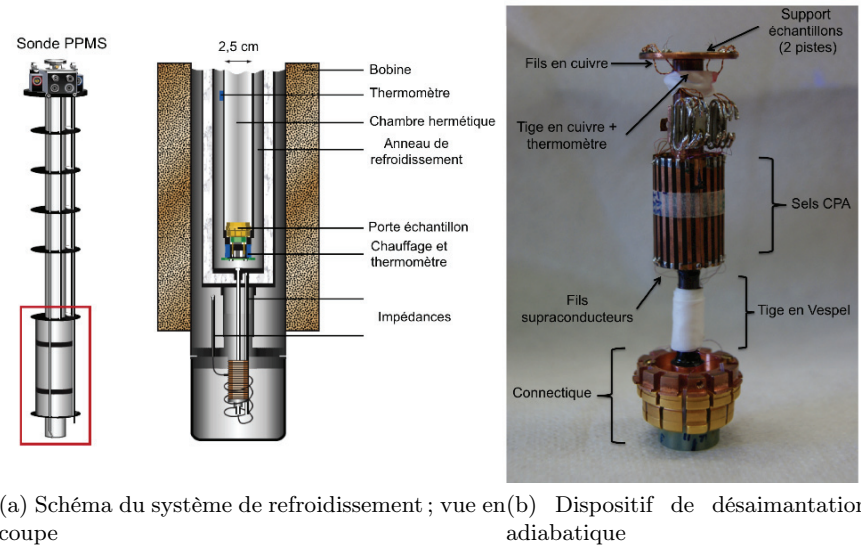


FIGURE 2.16

La principale particularité du PPMS est que la température de l'échantillon est régulée par un chauffage direct de l'Hélium situé dans l'anneau de refroidissement. L'ensemble de ce dispositif est pré-refroidi à l' $^4\text{He}$  et protégé par une garde d'Azote. Une bobine supraconductrice permet de générer un champ allant jusqu'à 9T.

Le porte échantillons permet d'effectuer 3 mesure en parallèle. Pour palier aux problèmes de décalage des mesures, nous avons travaillé en alternatif et avec des courants de l'ordre de  $5\mu\text{A}$  afin d'éviter tout échauffement de l'échantillon.

### 2.7.3 Désaimantation adiabatique

Pour observer les transitions supraconductrices de certains de nos échantillons, il était nécessaire d'accéder à des températures encore plus basses. En collaboration avec le service cryogénie de l'Institut Néel et le laboratoire SPSMS du CEA, Christophe Marcenat a élaboré un dispositif de refroidissement par désaimantation adiabatique compatible avec le PPMS. Ce dernier n'étant alors utilisé que comme plateforme de refroidissement.

Ce dispositif est basé sur l'effet magnétocalorique. Il permet de descendre de 2K à 50 mK en l'espace de quelques minutes. Les étapes nécessaires au refroidissement sont les suivantes ;

1. **Descente à 2K** Le porte échantillon est placé dans le PPMS et descendu à 2K sous vide primaire.
2. **Aimantation** Un champ magnétique de 4T est appliqué. Les moments magnétiques des sels paramagnétiques s'alignent avec le champ. Cette transformation est exothermique. Le vide étant partiel, il y a suffisamment de gaz d'échange pour évacuer la chaleur dégagée.
3. **Isolation thermique** Un pompage secondaire permet l'isolation thermique du porte-échantillon d'avec le milieu extérieur.
4. **Désaimantation adiabatique** Le champ est remis à 0T. Les moments magnétiques vont à nouveau se désaligner. Or, cette fois ci, le système (sels+échantillon) est isolé. L'entropie totale doit donc rester constante. De ce fait, la température va diminuer jusqu'à atteindre un minimum de 55mK.
5. **Réchauffement** L'isolation thermique n'étant pas parfaite (apport de chaleur des résistances de contact de l'échantillon, fuite thermique au niveau du Vespel ( $P \sim \mu\text{W}$ ), mauvaise qualité du vide etc.), elle entraîne un lent réchauffement de l'échantillon. Ce dernier met environ 1h pour revenir à 2K, laps de temps durant lequel sont effectuées les mesures de transport.

Le système de désaimantation adiabatique que nous avons utilisé lors de cette thèse est représenté figure 2.16 b).

Les sels paramagnétiques CPA (Cerium Potassium Alun) situés dans la boîte centrale ont été élaborés au sein du département MCMF de l'Institut. Ils ont été crus sur des fils d'argent afin de favoriser les échanges thermiques avec les parois.

Le couplage thermique avec l'échantillon est assuré par une tige de cuivre sur laquelle est collé le thermomètre. Afin de réduire les apports de chaleurs provenant de l'étage à 2K, les sels sont liés à la connectique par une tige de Vespel. De même, afin de limiter l'échauffement de l'échantillon, le cablage entre l'échantillon et la connectique est réalisé en deux fois. Des fils

supraconducteurs (dont la conductivité thermique est quasi nulle) relie l'étage supérieur aux sels, tandis que des fils de cuivre aboutissent à l'échantillon.



# Elaboration des échantillons

---

## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>64</b>
<b>3.2</b>	<b>Croissance des échantillons à l'institut Néel</b>	<b>65</b>
3.2.1	Procédé de croissance des échantillons	65
3.2.2	Etat des lieux des conditions de croissance	65
<b>3.3</b>	<b>Développement de l'ellipsométrie pour la caractérisation de diamant mono-cristallin</b>	<b>67</b>
3.3.1	Etat des lieux et objectif	67
3.3.2	L'ellipsométrie <i>ex situ</i>	67
3.3.3	Ellipsométrie <i>in situ</i>	78
3.3.4	Synthèse	90
<b>3.4</b>	<b>Influence des paramètres de croissance sur les propriétés physico-chimiques des couches dopées</b>	<b>91</b>
3.4.1	Résultats expérimentaux	91
3.4.2	Incorporation du bore	101
3.4.3	Caractérisation des échantillons très lourdement dopés	105
3.4.4	Homogénéité du dopage de nos couches épitaxiées	111
3.4.5	Tableau récapitulatif des échantillons	114
3.4.6	Bilan	118
<b>3.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>119</b>

---



### 3.1 Introduction

Les études envisagées pour ce travail de thèse supposent l'élaboration de séries d'échantillons monocristallins d'épaisseur et de dopage variable (section 1.6 du chapitre 1). Pour y parvenir, il est nécessaire de maîtriser les caractéristiques suivantes :

- L'épaisseur
- Le dopage : la concentration de bore, mais surtout la concentration de porteurs
- L'homogénéité du dopage des couches dans toutes les directions : selon l'axe de croissance ainsi que dans le plan
- La qualité cristalline

Avant ce travail, l'équipe Semi-Conducteurs à large Bande Interdite faisait appel à des collaborations extérieurs pour l'évaluation, par le biais de deux techniques différentes, des épaisseurs et des niveaux de dopages des couches homoépitaxiales de diamant dopé. La spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) est pratiquée à Bellevue, puis plus récemment à Versailles par F. Jomard. Le principal avantage de cette technique est sa grande sensibilité (0.1 ppm pour le bore) et sa large plage dynamique (5 à 6 ordres de grandeur) mais la précision dans la mesure de l'épaisseur reste généralement limitée à 10 nm. La Microscopie Electronique à Transmission (TEM), effectué par le département de Science des Matériaux de l'Université de Cadix, est également utilisée pour la caractérisation des épaisseurs et la quantification des dislocations des couches dopées, en particulier les couches très fines (couches delta). Ces deux techniques d'analyse sont toutes deux destructives et relativement lourdes et coûteuses à mettre en oeuvre. Elles fournissent des informations localisées sur l'échantillon mais assez directes et quantitatives.

Au printemps 2012, nous avons fait l'acquisition d'un ellipsomètre. Nous souhaitons mettre en place ce nouvel outil afin de caractériser, de façon systématique et non destructive, nos échantillons après croissance. Nous souhaitons également le placer *in situ* sur le réacteur, afin de suivre nos dépôts en temps réel et ainsi pouvoir explorer de nouvelles conditions de croissance.

Ce chapitre est dédié à la description de la mise en place de l'ellipsométrie ainsi qu'à la présentation et la caractérisation physico-chimique des échantillons qui seront étudiés en transport dans les chapitres suivants.

Nous effectuerons donc d'abord un rapide état des lieux des conditions de croissance qui existaient au début de cette thèse. Nous présenterons ensuite l'ensemble des études et calibrations que nous avons entreprises afin de mettre en place la caractérisation par ellipsométrie spectroscopique du diamant monocristallin. Que ce soit pour des caractérisations *ex situ* des échantillons, ou bien *in situ* pour le suivi des croissances. Nous nous focaliserons ensuite sur les échantillons que nous avons synthétisés durant ces trois années. Nous évaluerons d'abord les deux recettes de croissance de diamant dopé pré-existantes, à la lumière du cahier des charges que nous nous sommes fixé. Nous décrirons enfin les études que nous avons entreprises pour tenter d'expliquer et/ou de dépasser les limitations que présente chacune de ces recettes.

## 3.2 Croissance des échantillons à l'institut Néel

### 3.2.1 Procédé de croissance des échantillons

Tous les échantillons de cette thèse ont été élaborés sur des substrats (100) de type IIa (CVD) Element6 ou Ib (HPHT) de marque Sumitomo. Leur dimension est de 3x3 mm pour 300 ou 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Certains d'entre eux ont été repolis afin de réduire leur rugosité standard d'environ 1,5 nm à moins de 1 nm. L'erreur de coupe des substrats, quand elle a été mesurée, variait entre 0,1° et 1,5° sans orientation particulière.

Toutes les croissances de ce corpus ont été réalisées en suivant le processus suivant :

**Préparation du substrat :** En premier lieu, un lavage chimique du substrat est effectué afin de limiter les impuretés de surface pouvant affecter la croissance. Dans un premier temps, trois lavages successifs à l'acétone, l'éthanol puis l'eau ultra-pure (18  $M\Omega$ ) associé à un traitement ultra-son permettent de supprimer les impuretés organiques. Un traitement acide  $H_2SO_4 : HNO_3 : HClO_4$  (3 : 4 : 1) permet ensuite d'éliminer les impuretés inorganiques. L'échantillon est enfin séché sous flux d'argon puis placé dans le réacteur.

**Croissance :** La croissance du diamant se déroule en trois ou quatre étapes selon les recettes suivantes :

1. Plasma  $H_2$  de 30 minutes à 880°C : Cette étape permet d'allumer le plasma, d'ajuster la position du porte-échantillon et de stabiliser les paramètres de croissance tels que la pression, la température et l'accord du guide d'onde. C'est également durant cette phase que l'ellipsomètre est aligné pour un suivi *in situ*. Le plasma d'hydrogène permet surtout de préparer la surface du substrat pour la croissance. Il permet de graver d'éventuelles phases graphitiques et de saturer la surface du diamant en créant des liaisons C-H en surface.
2. Couche "tampon" : Une couche de diamant NID d'une centaine de nanomètres est élaborée afin d'éviter l'apparition de défauts au départ de la croissance de la couche dopée.
3. Plasma  $H_2$  de 3 minutes à 2000 sccm (non systématique) : C'est une étape permettant le rinçage de l'enceinte de croissance. C'est également une phase de temporisation durant laquelle la puissance du plasma est ajustée à la valeur utilisée pour l'étape de dopage.
4. Croissance de la couche lourdement dopée.

**Lavage des échantillons :** Un nouveau lavage aux trois acides est effectué afin d'enlever les phases graphitiques formées sur la face arrière de l'échantillon.

### 3.2.2 Etat des lieux des conditions de croissance

Nous dressons ici un état des lieux des conditions et des recettes de croissances qui étaient utilisées au sein de l'équipe SC2G à mon arrivée, ou qui y ont été développées dans le courant des deux premières années de thèse.

#### 3.2.2.1 Les conditions de croissance

Le tableau 3.1 représente les trois conditions de croissance qui ont été utilisées pour élaborer les échantillons de ce corpus.

Au moment où débutait ce travail, la plupart des échantillons étaient élaborés en position M et sous une pression de 33 torr. Ces conditions sont les plus anciennes et les mieux maîtrisées. Les croissances en position B et I ont été introduites en 1995 [135], développées par C. Baron durant sa thèse [136] et optimisées plus récemment par A. Fiori [134].

Position	P (torr)	Type de croissance	P (W)	T (°C)
M	33	NID	280	910
		dopée p <sup>+</sup>	230	830
B et I	50	NID	330	910
		dopée p <sup>+</sup>	250	830

TABLEAU 3.1 – Conditions de travail pour les différentes positions de l'échantillon dans la boule de plasma.

### 3.2.2.2 Les recettes

**Diamant non-intentionnellement dopé :** Les deux recettes de croissance NID communément utilisées au sein de l'équipe sont présentées dans le tableau 3.2. La présence inévitable de bore résiduel sur les parois de la chambre de réaction entraîne un dopage non intentionnel des couches tampons. L'ajout d'oxygène en phase gazeuse permet de limiter le phénomène [137], [138], [139], [140], [141]. Un taux de  $O_2/H_2$  égal à 0,25% permet de réduire d'un facteur 100 l'incorporation de bore. La présence d'oxygène a aussi pour conséquence de réduire la vitesse de croissance [142] et augmenter la qualité cristalline en défavorisant les nucléation secondaires [143].

Nom	Débit (sccm)	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Vitesse de croissance (nm/min)
1	200	1	0	15
2	200	0,75	0,25	10-12

TABLEAU 3.2 – Recettes de NID.

**Diamant dopé :** Les couches de diamant lourdement dopé sont historiquement élaborées en position M pour un faible débit et une concentration de méthane de 3,5%. Cette recette a été utilisée en particulier par P. Achatz pour l'étude des propriétés supraconductrices de couches épaisses de diamant.

La recette en position B a été optimisée dans le but d'élaborer des couches fines de diamant métallique (couches "delta").

Nom	Position	Débit (sccm)	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	B/C (ppm)
A	M	100	3,54	100-2500
D	B et I	2000	0,5	6000

TABLEAU 3.3 – Recettes pré-existantes pour la croissance de diamant dopé. La recette "A" a été utilisée par P. Achatz pour l'étude de la supraconductivité de couches de diamant d'épaisseur micrométrique, tandis que la recette "D" a été mise en place par A. Fiori pour l'élaboration de couches delta-dopées d'épaisseur nanométrique.

### 3.3 Développement de l'ellipsométrie pour la caractérisation de diamant mono-cristallin

#### 3.3.1 Etat des lieux et objectif

Bien que le principe de l'ellipsométrie spectroscopique soit connu depuis longtemps, ce n'est que dans le courant des années 90 que son utilisation s'est généralisée. En ce qui concerne le diamant, la grande majorité des études rapportées dans la littérature portent sur la caractérisation de films polycristallins crus par CVD sur substrat de Silicium. Que ce soit *ex situ* [144] [145] [146] [147] ou *in situ* [148] [149] [150] [151] [152] [153] [154] [155] [156], principalement pour le suivi de l'étape de nucléation, ou pour la quantification de la fraction de phases  $sp^2$  dans les joints de grains.

Les études que nous présentons ci-dessous utilisent l'ellipsométrie spectroscopique comme outil de caractérisation non destructif de l'épaisseur et du dopage de couches de diamant. Or, très peu d'études entreprises sur du diamant monocristallin ont été rapportées dans la littérature. Que ce soit sur du diamant intrinsèque [157] [158] ou métallique [159], toutes portent sur la caractérisation de substrats ou de couches de diamant suffisamment épaisses pour être considérées comme semi-infinies. Nous avons donc procédé en deux temps. Une première étude, sur des substrats ou des couches métalliques très épaisses, nous a permis de comparer nos mesures à la littérature et mettre en place des modèles appropriés. Nous avons ensuite appliqué ces modèles à nos séries d'échantillons et confronté nos résultats (épaisseurs, densité de porteurs, résistivité...) à ceux obtenus par d'autres techniques (SIMS ou mesures de transport). Après cette validation, nous avons entrepris d'étudier l'influence de la température de mesure sur les paramètres de ces modèles afin de pouvoir procéder à un suivi *in situ* de nos croissances. Une fois encore, ces mesures ont été confrontées aux résultats d'autres méthodes de caractérisation.

#### 3.3.2 L'ellipsométrie *ex situ*

##### 3.3.2.1 Modélisation de spectres d'échantillons réels

Nous avons vu dans la section 2.2.1 du chapitre 2 que l'ellipsométrie permettait de mesurer directement les indices optiques d'un milieu semi-infini. Nous nous intéressons ici au cas de substrats et de couches de diamant dopées suffisamment épaisses pour être considérées comme telles (la contribution des rayons lumineux réfléchis par la face arrière est négligeable);  $d_{\perp} > l$  dans l'équation 2.8.

### 3.3.2.2 Substrats et diamant non dopé

La gamme couverte par notre ellipsomètre s'étend de 210 à 1690 nm (5,9 et 0,74 eV). Dans cette région, le diamant est essentiellement transparent. Dans ces conditions, un modèle de Cauchy est habituellement utilisé. Toutefois, le pied du pic d'absorption interbande est visible dans la limite basse longueur d'onde de notre appareil<sup>1</sup>. Dans le but de modéliser la constante diélectrique dans cette zone restreinte, nous avons préféré utiliser un modèle de Cody-Lorentz modifié qui est présenté en annexe A. Le principal objectif était de disposer d'un modèle qui ait un sens physique et qui soit compatible avec les relations de Kramers-Kronig.

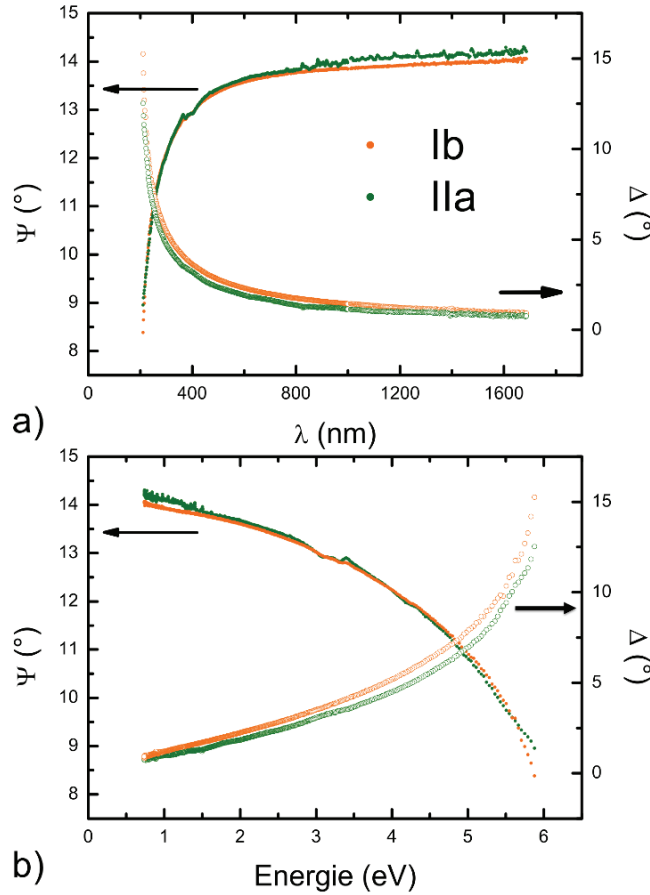


FIGURE 3.1 – Spectres issus de la mesure de deux substrats repolis de types Ib (orange) et IIa (vert). Evolution des angles ellipsométriques en fonction de a) la longueur d'onde du photon et b) l'énergie du photon.

Les spectres présentés figure 3.1 sont issus de la mesure de deux substrats repolis de types Ib et IIa. La figure 3.1 représente l'évolution des angles ellipsométriques en fonction de la longueur d'onde a) et de l'énergie b).

Le spectre a) nous permet de constater la modification des angles ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  au

1. La fonction diélectrique du diamant est introduite dans la section 1.2.4 du chapitre 1

dessous de 250 nm ( $E > 5\text{eV}$ ) correspondant au début de la zone d'absorption inter-bande. La fenêtre spectrale de notre appareil est divisée en intervalles réguliers de longueur d'onde. Cette zone n'est donc que faiblement échantillonnée en énergie (voir figure 3.1 b)) et son poids dans les ajustements globaux sera faible.

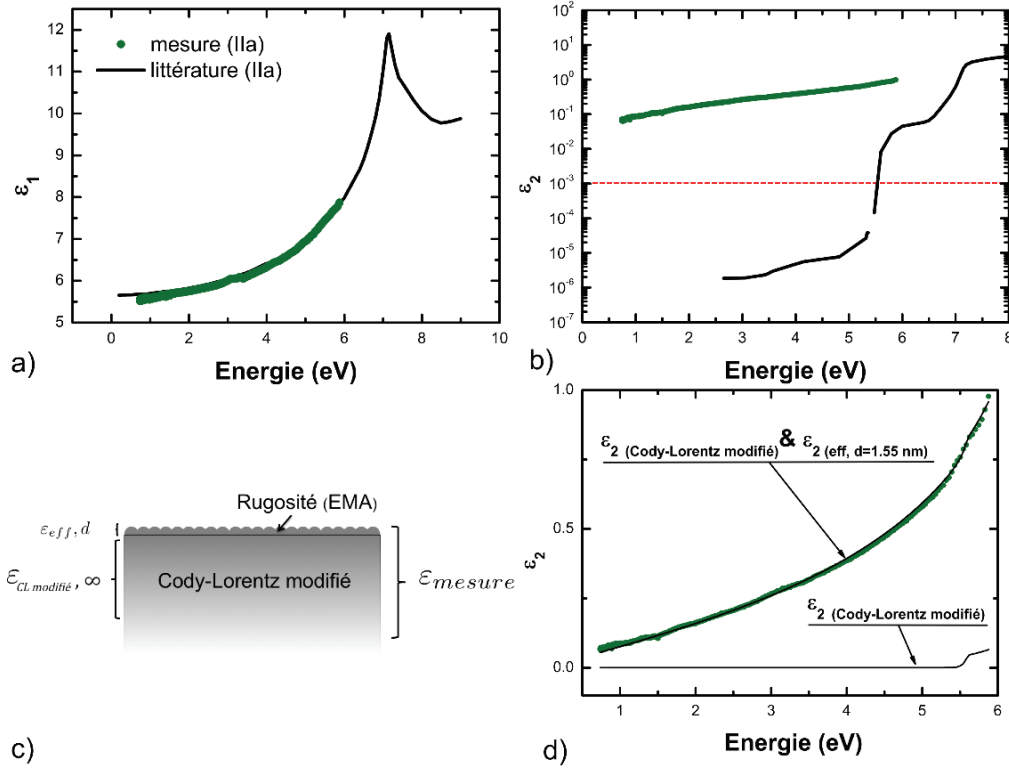


FIGURE 3.2 – Comparaison de la partie réelle a) et imaginaire b) de la constante diélectrique d'un substrat de type IIa mesuré par ellipsométrie (en vert), avec la littérature [19] (en noir). La ligne discontinue rouge représente la limite de détection de l'ellipsomètre. c) Modèle à deux couches  $\epsilon_{couche}$  &  $\epsilon_{eff}$  utilisé pour reproduire la fonction diélectrique mesurée. d) Modélisation de  $\epsilon_2$ . Il est nécessaire d'ajouter une rugosité de 1,55 nm pour modéliser la réponse du substrat.

Le bruit de mesure typique sur les angles ellipsométriques d'un spectre est évalué à un maximum d'un centième de degré induisant une limite de détection de quelques  $10^{-3}$  pour les valeurs des constantes diélectriques.

Les constantes diélectriques tirées du spectre de l'échantillon IIa que l'on vient de présenter sont maintenant comparées à la littérature [19] figures 3.2 a) et b). On constate que la partie réelle de la constante est en bon accord. Notre échantillon présente en revanche une absorption apparente bien trop importante et très visible si  $\epsilon_2(E)$  est présenté en échelle log. Si on observe bien un léger accroissement de la valeur de  $\epsilon_2$  au dessus de 5,5 eV (plus visible en échelle linéaire figure d)), elle est, à plus faible énergie, presque 100 fois plus grande que la limite de détection à laquelle on l'attend. Cette anomalie a été observée sur tous les substrats que nous avons mesurés

alors qu'aucune dépolarisation du faisceau susceptible d'expliquer cet effet n'a été observée.

Il est possible de retrouver une simulation compatible avec les valeurs de la littérature, en ajoutant au modèle de Cody-Lorentz modifié une couche de rugosité de 1,55 nm d'épaisseur (voir figure 3.2 c) et d)). Les indices optiques de cette dernière sont simulés grâce à un modèle d'approximation du milieu effectif de Bruggeman (EMA) détaillé en annexe A. Ce modèle est particulièrement bien adapté ici car il présente la particularité de modifier majoritairement la partie imaginaire de la fonction diélectrique (voir figure A.2 en annexe). Toutefois, il n'est pas satisfaisant. En effet, l'épaisseur de la couche déduite de l'ajustement est bien trop grande pour un substrat repoli pour lequel la rugosité RMS ne dépasse jamais le nanomètre. De plus, des valeurs équivalentes ont été déduites des mesures de substrats non repolis.

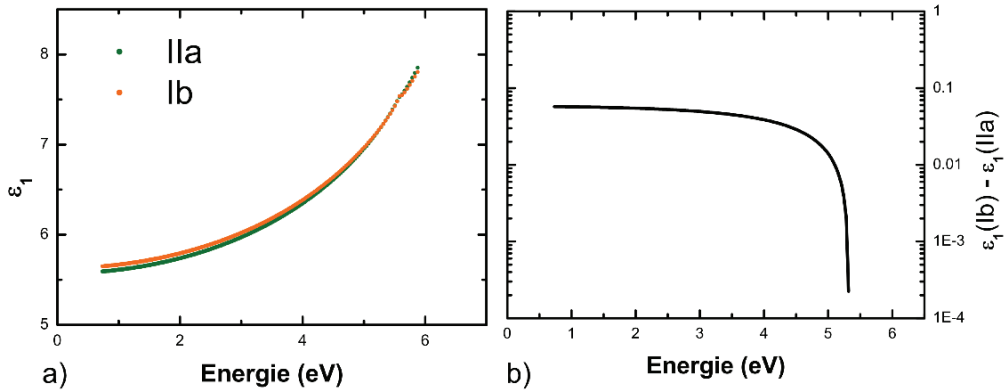


FIGURE 3.3 – a) Parties réelles des constantes diélectriques de substrats Ib et IIa modélisé par un modèle substrat + rugosité. b) Evolution de la différence entre les parties réelles des deux échantillons en fonction de l'énergie du photon. On explique l'écart entre les deux substrats par la présence d'azote en substitution dans le substrat Ib.

La figure 3.3 a) représente les modélisations des parties réelles des deux substrats présentés en 3.1. On remarque qu'elle est légèrement plus élevée pour l'échantillon de type Ib. La différence entre ces deux fonctions est représentée en fonction de l'énergie en b). On peut voir que l'écart entre les deux substrats est plus important à basse énergie et qu'il se réduit jusqu'à passer sous le seuil de détection vers 5 eV. Comme nous l'avons détaillé en annexe, la rugosité n'intervient sur  $\epsilon_1$  que vers les hautes énergies. Elle ne peut donc être à l'origine de l'écart observé entre les deux substrats. Nous expliquons l'absorption plus importante du substrat Ib par la présence d'azote substitutionnel associé à des transitions optiques au dessus de 2,2 eV (cf. section 1.2.4 du chapitre 1).

### 3.3.2.3 Diamant dopé

**Modèle de Drude :** Lorsque le diamant devient conducteur, il est nécessaire d'ajouter la contribution des porteurs libres à la fonction diélectrique du diamant NID que nous venons de présenter  $\epsilon_{NID}$ . Le processus d'absorption de la lumière par les porteurs libres est un processus de transition intra-bande qui peut être modélisé via une approche classique basé sur le modèle de Drude et que nous présentons en détail dans l'annexe A. La constante diélectrique des

échantillons dopés peut être modélisée comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{NID} + \varepsilon_{Drude} = \varepsilon_{NID} + i \frac{N_{opt} q^2 \tau_{opt}}{m \varepsilon_0 \omega (1 - i \omega \tau_{opt})} \quad (3.1)$$

Elle permet de remonter aux constantes diélectriques suivantes :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= \varepsilon_{NID} - \frac{N_{opt} q^2 \tau_{opt}^2}{m \varepsilon_0 (1 + \omega^2 \tau_{opt}^2)} \\ \varepsilon_2(\omega) &= \frac{N_{opt} q^2 \tau_{opt}}{m \varepsilon_0 \omega (1 + \omega^2 \tau_{opt}^2)} \end{aligned} \quad (3.2)$$

$N_{opt}$  correspond à la concentration volumique de porteurs (en  $\text{cm}^{-3}$ ),  $\tau_{opt}$  le temps de relaxation (en s) et  $m$  la masse du trou ( $m = m^* \cdot m_e$ ).  $m_e$  est la masse de l'électron.

On peut analyser, à partir de ces constantes diélectriques, la réponse du système des porteurs libres en fonction de la longueur d'onde excitatrice. On distingue deux régimes :

- Basses Fréquences  $\omega$  : Dans ce régime, on observe d'après A.4 que le terme  $\varepsilon_{Drude}$  devient prépondérant. La constante  $\varepsilon_2$  augmente (cf A.5), le milieu devient absorbant.
- Hautes Fréquences  $\omega$  : Dans ce régime,  $\varepsilon(\omega) \rightarrow \varepsilon_{NID}$ . La contribution des porteurs libres devient négligeable devant les autres processus. La réponse du système va correspondre à celle d'un échantillon non dopé.

La transition du régime absorbant au régime diélectrique a lieu lorsque la partie réelle de la constante diélectrique devient nulle. De l'équation A.5, on en déduit qu'il faut que la pulsation soit égale à :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_{opt} q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{NID} m} - \left(\frac{1}{\tau_{opt}^2}\right)} \quad (3.3)$$

Le terme  $1/\tau_{opt}^2$  est usuellement négligé et la pulsation plasma définie comme  $\omega_p^2 = N_{opt} q^2 / m \varepsilon_0 \varepsilon_{NID}$ . Elle peut être interprétée comme le mode d'oscillation collectif des porteurs libres.

Le diamant devient métallique pour une concentration de porteurs de l'ordre de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Ainsi, à la différence des métaux pour lesquels la pulsation plasma se situe dans le visible où l'ultra violet, celle des semi-conducteurs dégénérés se trouve dans l'Infra-rouge.

**Mesures :** On représente en figure 3.4 les constantes diélectrique d'un substrat et de trois échantillons de dopages différents.

Cette figure permet de visualiser l'absorption due aux porteurs libres. On constate une nette diminution de la valeur de  $\varepsilon_1$  dans l'IR pour les échantillons dopés. Ceci est en accord avec une augmentation de la concentration de porteurs prédite par l'équation A.5. De même, l'apport des porteurs libres à la partie réelle de la constante diélectrique étant négatif, on observe bien une diminution de cette dernière avec le dopage, l'éloignant de plus en plus de la valeur  $\varepsilon_{NID}$ .

L'écart observé entre le substrat et l'échantillon le moins dopé est suffisamment marqué pour que l'utilisation du modèle de Drude soit nécessaire à la simulation de la fonction diélectrique



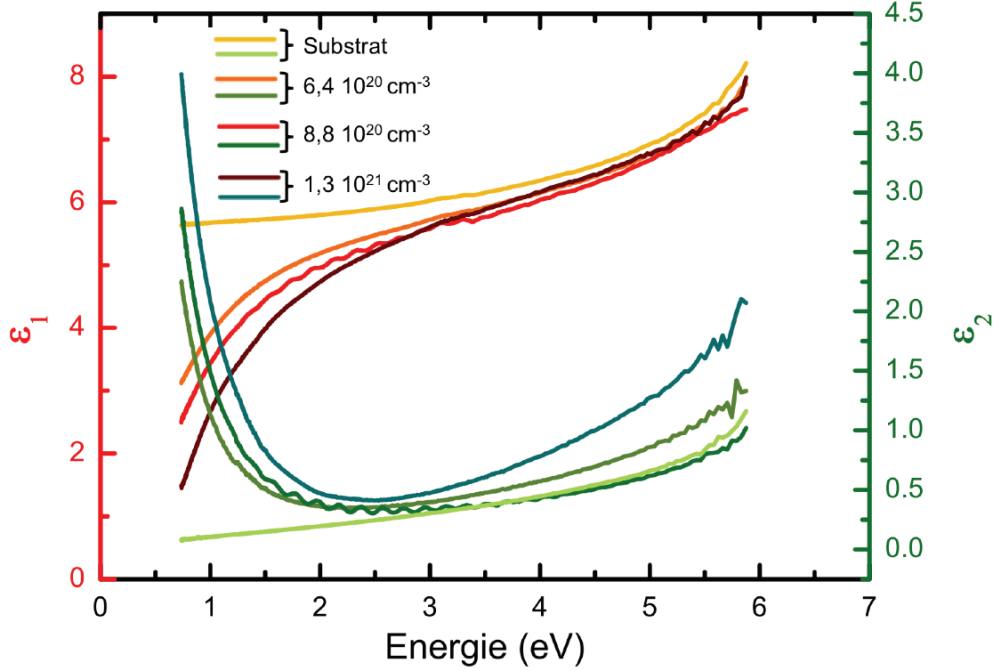


FIGURE 3.4 – Constantes diélectriques mesurées pour les couches de diamant dopées épaisses. Les concentrations de bore qui sont reportées ont été mesurées par SIMS.

du matériau.

À plus haute énergie, on observe que l'absorption diffère selon les échantillons. Elle peut être attribuée à une différence de rugosité des échantillons.

#### 3.3.2.4 Mesure des épaisseurs

Les interfaces optiques induites par la discontinuité des indices entre couches dopées et non dopées génèrent un déphasage  $\beta$  entre les rayons réfléchis (cf. équation 2.4). Ce sont les franges d'interférence de Fabry-Perot (cf. 2), générées lorsque  $\beta = 0[\pi]$  et répercutées sur la valeur des angles ellipsométriques, qui nous permettent de déduire l'épaisseur d'une couche ou d'un empilement.

La figure 3.5 représente les spectres de deux types d'empilements ; une couche métallique sur un substrat NID en a) et b), puis une couche métallique recouverte de diamant NID en c). Tous ces échantillons ont été élaborés en position M avec la recette A (cf. tableau 3.7 de la section 3.4.5). La vitesse de croissance du diamant dans ces conditions a été mesurée par SIMS et est de l'ordre de 30 nm/min.

Les temps de croissance des couches a) et b) sont respectivement de 1 et 5 minutes. Les épaisseurs déduites de la modélisation de leur spectre sont de 29 nm et 167 nm. Ces valeurs sont donc en accord avec les épaisseurs attendues à 10% près (30 et 150 nm). Le même raisonnement

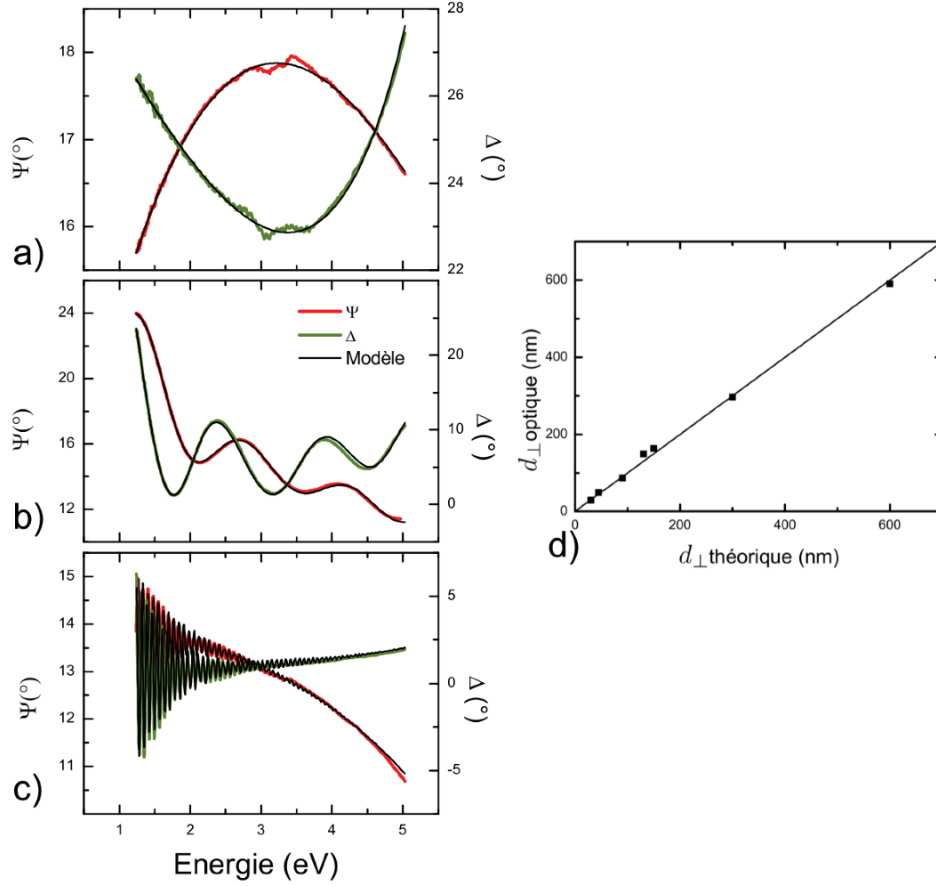


FIGURE 3.5 – Dépendance spectrale et modélisation des angles ellipsométriques pour trois types d'empilements. a) couche métallique de 29 nm et b) 167 nm. c) couche métallique de 1,5  $\mu\text{m}$  recouverte d'un NID de 3,8  $\mu\text{m}$ . La figure d) représente une série d'échantillons élaborés dans les mêmes conditions. Leurs épaisseurs déduites des mesures optiques sont représentées en fonction de l'épaisseur attendue pour ces conditions de croissance (vitesses de croissance de 30 nm/min). La diagonale correspond à  $y=x$

a été appliqué à la série d'échantillons présentée en d). Leurs épaisseurs déduites de mesures ellipsométriques sont représentées en fonction de leurs épaisseurs théoriques déduites de la vitesse de croissance calibrée par SIMS. La droite représente une pente 1. Encore une fois, l'accord est satisfaisant.

L'équation ci-dessous présente les valeurs d'énergie du photon  $E$  pour lesquelles le déphasage entre le faisceau primaire et secondaire devient nul.

$$E_j = \frac{hc}{\lambda_j} = \frac{jhc}{2N_1 d_{\perp} \cos(\theta_1)} \quad (3.4)$$

$j$  correspond à l'ordre de la frange.

Comme on peut le constater dans les figures b) et c), les franges d'interférence sont régulièrement espacées en énergie (de  $\Delta E = E_{j+1} - E_j$ ). De même, on peut vérifier que leur période

diminue lorsque l'épaisseur du film augmente.

Le spectre c) correspond à une couche métallique de  $1,5 \mu\text{m}$  recouverte de  $3,8 \mu\text{m}$  de NID. Il contient de nombreuses franges. L'amplitude des oscillations est plus faible que pour les deux échantillons précédents, du fait d'une plus grande rugosité (et malgré une absorbance plus faible de la couche). En outre, la différence d'indice entre le diamant dopé et non dopé étant plus marquée dans l'IR (effet des porteurs libres), le spectre présente des oscillations de plus forte amplitude aux basses énergies. Cet effet est accentué par le fait que la rugosité intervient davantage aux faibles longueurs d'onde.

L'ellipsométrie est considérée comme capable de mesurer des épaisseurs de l'ordre de quelques angström. En pratique, il est nécessaire de connaître parfaitement les indices optiques de chaque milieu considéré pour pouvoir atteindre de telles précisions. L'épaisseur maximum de détection est imposée par la longueur d'atténuation (équation 2.8) et donc du dopage. Notre gamme de mesure étant limitée à  $1700 \text{ nm}$ , il nous est impossible de mesurer des couches NID de plus de  $8 \mu\text{m}$  et  $1,8 \mu\text{m}$  pour un film métallique de faible rugosité et de dopage de l'ordre de  $1,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Enfin, la déduction de l'épaisseur à partir du spectre devient plus délicate lorsque la couche est fine et qu'aucune frange n'est visible dans son entier. La précision dépend alors fortement de l'incertitude affectant la fonction diélectrique des milieux impliqués. Nous avons toutefois observé sur des couches delta enterrées que la mesure était sensible à des épaisseurs inférieures à  $3 \text{ nm}$ . Dans un tel cas, l'ajout d'une couche métallique supplémentaire (Drude) au modèle est indispensable pour modéliser la réponse du matériau [160].

### 3.3.2.5 Propriétés électroniques des couches dopées

Nous avons vu dans la partie 3.3.2.3 qu'il est possible, grâce au modèle de Drude, de déduire plusieurs paramètres microscopiques de la modélisation des constantes optiques dans la zone d'absorption des porteurs libres. Concrètement, on peut déduire des modélisations deux paires de paramètres ; la résistivité optique à fréquence nulle  $\rho_{0,opt}$  et le temps de relaxation  $\tau_{opt}$ , ou encore la concentration de porteurs  $N_{opt}$  et leur mobilité microscopique  $\mu_{opt}$  sous réserve de connaître la masse effective  $m^*$  des porteurs.

Les résistivités et concentrations de porteurs déduites des mesures optiques sont ici comparées aux valeurs obtenues par le biais d'autres techniques.

**Résistivités optiques :** Les deux paramètres ajustables lors de modélisations sont ici  $\rho_{0,opt}$  et  $\tau_{opt}$ . En effet, la fonction diélectrique A.4 peut être réécrite en fonction de la résistivité à fréquence nulle (DC)  $\rho_{0,opt}$  telle que :

$$\rho(\omega)_{opt} = \frac{1}{\sigma(\omega)_{opt}} = \rho_{0,opt}(1 - i\omega\tau_{opt}) \quad (3.5)$$

Dans la figure 3.6, nous avons comparé les résistances par carré  $R_{\square} = \rho_{0,opt} \cdot d_{\perp}$  déduites de l'ellipsométrie à celles mesurées en transport 4 pointes sur des barres de Hall méso structurées. Pour des questions de clarté, une seule série d'échantillons est présentée. Pour chaque échantillon la résistance carrée mesurée en transport DC est reportée en fonction de son épaisseur. Cette dernière correspond à celle mesurée par ellipsométrie (avant méso structuration) à laquelle on a retiré l'épaisseur gravée par le "plasma résine" lors du procédé de méso-structuration (section 2.6.2.2 chapitre 2).

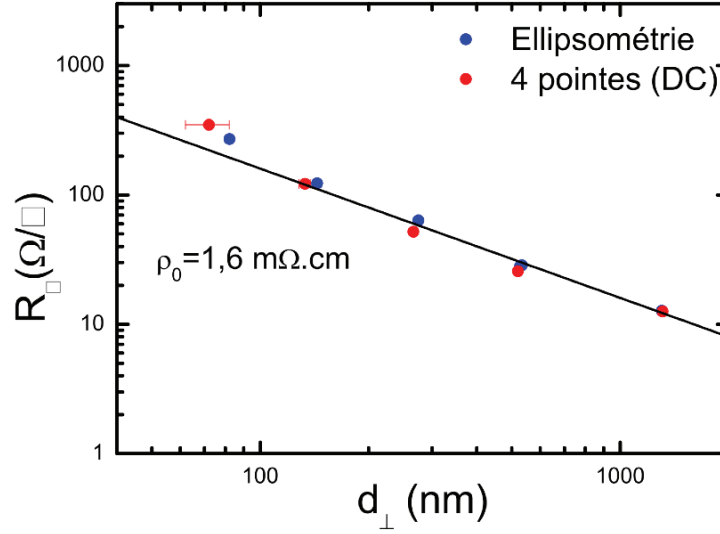


FIGURE 3.6 – Comparaison des résistances par carré déduites de l'ellipsométrie avec celles déduites de mesures 4 pointes pour la série en épaisseur n°2 (voir le tableau 3.7 pour plus de détails). En noir,  $\rho_0 = 1.6 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ .

Les deux séries de mesures sont quasiment superposées, ce qui signifie que les deux techniques distinctes aboutissent aux même valeurs de résistivité, ici, environ  $1,6 \text{ m}\Omega.\text{cm}$  (en noir).

**Concentration de porteurs :** La fonction diélectrique peut être réécrite en fonction de  $N_{opt}$  et  $\mu_{opt}$  en remplaçant la conductivité par :

$$\rho(\omega)_{opt} = \frac{1}{\sigma(\omega)_{opt}} = \frac{1}{N_{opt}q\mu_{opt}} - i \frac{m\omega}{N_{opt}q^2} \quad (3.6)$$

Cette notation fait intervenir la masse effective des trous ( $m_{opt} = m_{opt}^* m_e$ ). Les deux paramètres ajustables sont donc ici  $\mu_{opt}$  et  $N_{opt}$  (à condition de fixer  $m_{opt}^*$ ).

Plusieurs échantillons de niveaux de dopage variables, élaborés par P. Achatz dans le cadre de sa thèse [161] ou bien issus de ce travail ont été mesurés par ellipsométrie et par SIMS. Leur densité de porteurs est déduite de la modélisation des spectres en supposant une masse effective égale à 1. Ces dernières sont comparées dans la figure 3.7 aux valeurs de concentration en bore dans la matrice. Les triangles ouverts sont issus de mesures de réflectance rapportées par E. Bustarret et al. [159] en 2003.

On remarque tout d'abord que les valeurs déduites de l'ellipsométrie sont situées au dessus de la diagonale  $y=x$ . Elles sont donc supérieures à celles issues du SIMS. On retrouve le même comportement pour les données de Bustarret et al. Toutefois, dans notre cas, les points sont bien alignés selon une pente unité, ce qui signifie que les deux paramètres sont proportionnels. L'application d'une masse effective située entre 0,3 et 0,53 permet de ramener la majeure partie des points sur les valeurs de SIMS. Ces valeurs d'encadrement sont représentées par les droites

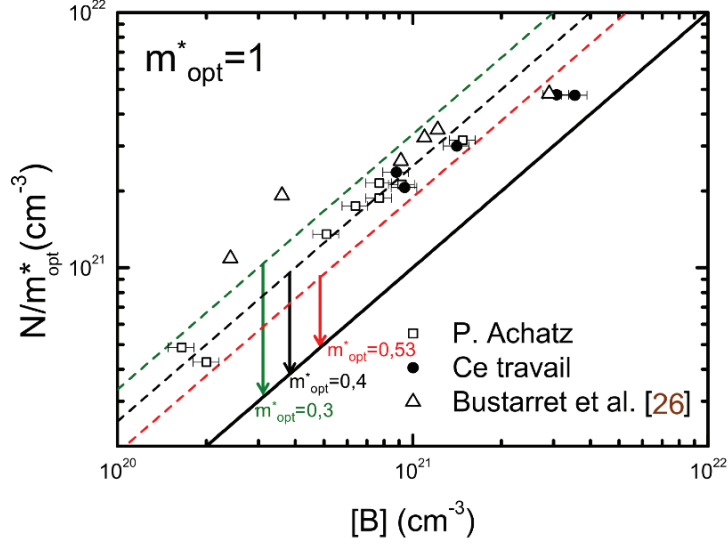


FIGURE 3.7 – Concentration de porteurs renormalisée déduite de mesures d’ellipsométrie en fonction de la concentration de bore mesurée par SIMS. En noir,  $y=x$ . Nous choisirons d’utiliser  $m_{opt}^* = 0,4$  pour la suite du manuscrit (droite noire discontinue).

rouge et verte d’équation  $y = (1/m_{opt}^*)x$ . Nous proposons d’adopter la valeur  $m_{opt}^* = 0,4$  pour la suite de ce chapitre. Les concentrations "optiques" ainsi obtenues sont reportées figure 3.8.

Notons que pour les échantillons fortement dopés ( $[B] > 1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), les points s’éloignent d’un comportement linéaire. La concentration de porteurs  $N_{opt}$  devient inférieure à  $[B]$  ce qui suggère une incorporation plus importante de bore non substitutionnel, sous forme de dimères par exemple (cf. section 3.4.3).

Le même raisonnement permet de comparer les résultats des mesures optiques aux concentrations de porteurs issues de mesures d’effet Hall sur des barres méso-structurées. La figure 3.9 représente les densités surfaciques de porteurs (en a)) et les mobilités (en b)) obtenues par les deux techniques pour une série d’échantillons d’épaisseurs variables. On remarque encore une fois que la masse effective de 0,4 permet d’obtenir des valeurs proches de celles mesurées par le transport. La diminution de la concentration de porteurs observée dans la figure a) pour les échantillons de faibles épaisseurs sera discutée en détail dans la section 3.4.

La comparaison de nos mesures ellipsométriques avec le SIMS nous a permis d’extraire une valeur approchée de la masse effective des trous de  $0,4 \pm 0,1 m_0$ .

Plusieurs calculs théoriques [59], [57], [56], [58], [55] ont été entrepris pour modéliser la bande de valence et ainsi en extraire les masses effectives. Des mesures expérimentales telles que des mesures optiques [62], de résonance cyclotron [61], [60] ou de Spectroscopie de Photoémission Résolue en Angle (ARPES) [54] sont également rapportées dans la littérature.

A partir des paramètres de Luttinger, ou des paramètres d’anisotropie fournis par ces publications, nous avons pu calculer une valeur approchée des masses effectives anisotropes de

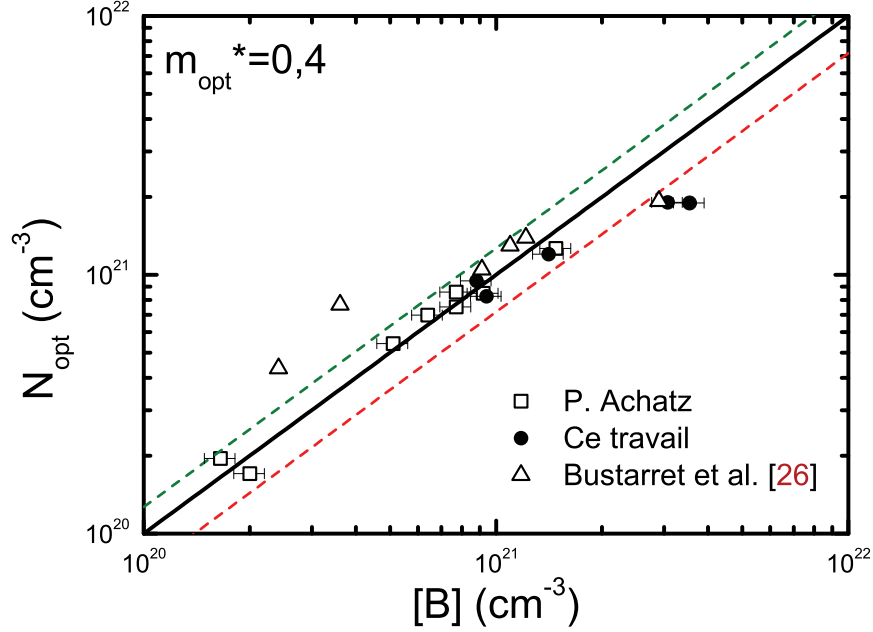


FIGURE 3.8 – Concentration optique de porteurs  $N_{opt}$  (pour  $m_{opt}^* = 0,4$ ) en fonction de la concentration de bore dans la phase solide  $[B]$ . La diagonale noire correspond à  $N_{opt}=[B]$ . En vert et rouge, on retrouve les mêmes encadrements que dans la figure 3.7).

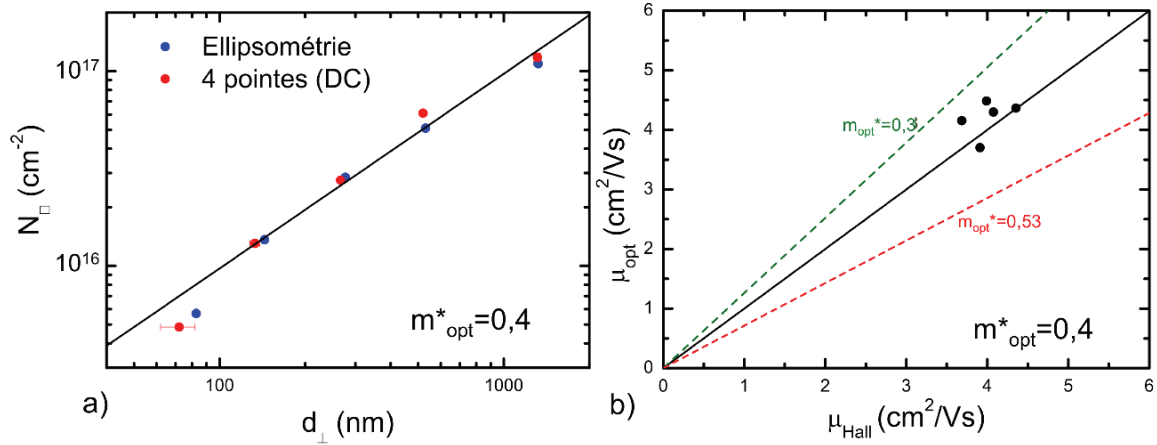


FIGURE 3.9 – Comparaison des mesures ellipsométriques avec l'effet Hall pour la série en épaisseur n°2 a) Densités surfaciques de porteurs. En noir,  $N = 1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . b) Mobilités microscopiques.

chacune des sous-bandes de la bande de valence.<sup>2</sup> Nous avons ici fait l'approximation d'une bande de trous "spin-orbite" isotrope.

2. Les équations correspondantes sont détaillées dans la section 1.4 du chapitre 1.

La masse effective totale de densité d'état peut être, dans notre cas, approchée par l'équation suivante :

$$m_{opt}^* = \frac{m_{hh}^{3/2} + m_{th}^{3/2} + m_{so}^{3/2}}{m_{hh}^{1/2} + m_{th}^{1/2} + m_{so}^{1/2}} \quad (3.7)$$

On considère ici que les trois bandes sont dégénérées en  $\Gamma$  ; l'énergie de couplage spin-orbite est donc négligée.

Nous obtenons un bon accord avec les mesures les plus récentes réalisées par résonance cyclotron [60] ( $m^* = 0,47$ ) et par Spectroscopie de Photoémission Résolue en Angle [54] ( $m_{opt}^* = 0,41$ ) ainsi qu'avec les calculs de LMTO de Willatzen et al. [55] (0,45) mais également les calculs plus anciens de M. I Eremets [58]. Notre masse effective est toutefois plus faible que toutes celles qui sont prédite par ailleurs [59], [57], [56], [61].

### 3.3.2.6 Synthèse

Les études présentées ci-dessus ont permis de mettre en évidence le potentiel et les limitations de l'ellipsométrie pour la mesure de l'absorption d'un échantillon de diamant non dopé. Nous avons vu que l'ajout de rugosité à notre modèle permet de simuler le comportement optique des substrats (et couches NID) sans toutefois être satisfaisant d'un point de vue physique. Afin de limiter l'importance de cette correction *ad hoc*, chaque substrat a été mesuré avant croissance. La simulation déduite de cette mesure est ensuite utilisée comme modèle de substrat pour l'étude de la couche épitaxiée correspondante.

Notre objectif principal est d'utiliser l'ellipsométrie pour la caractérisation des couches métalliques. Or, nous avons constaté que l'absorption des porteurs libres, induite par le dopage, est suffisamment importante à température ambiante pour que la réponse optique de la couche métallique puisse être dissociée de celle du substrat. Ce y compris pour des couches proches de la transition métal-isolant ( $[B] = 5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ).

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressé à la caractérisation de couches de diamant dopé d'épaisseur finie. A l'aide de mesures SIMS, nous avons montré que l'ellipsométrie nous permet d'avoir accès à l'épaisseur des couches dopées. Les gammes d'épaisseur accessibles sont limitées par un maximum imposé par l'absorption du matériau. Dans le cas du diamant, nous avons vu que ces dernières étaient de l'ordre de  $8 \mu\text{m}$  pour une couche NID et qu'elle diminuait avec le dopage. A titre d'exemple, elle se limite à environ  $2 \mu\text{m}$  pour une concentration de porteurs de  $1,4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Nous avons également montré qu'il était possible de détecter des couches dopées d'épaisseur inférieure à  $3 \text{ nm}$ .

### 3.3.3 Ellipsométrie *in situ*

Après avoir validé la technique d'ellipsométrie pour la caractérisation *ex situ* de couches de diamant homoépitaxiales, nous avons voulu savoir s'il était possible de suivre les croissances en temps réel en plaçant l'ellipsomètre directement sur le réacteur. Cette configuration requiert la prise en compte de plusieurs paramètres tels que la température de l'échantillon ou la présence du tube en quartz sur le trajet de la lumière. Nous présenterons dans un premier temps les études

qui nous ont permis d'estimer leurs influences respectives. Nous testerons ensuite les limites de la technique pour le suivi en temps réel des premiers instants de la croissance homoépitaxiale de diamant, qu'il soit dopé ou non.

### 3.3.3.1 Influence du tube et de la température

Durant une croissance, la température de l'échantillon est supérieure à 800°C. Elle va affecter la mesure ellipsométrique de deux manières. Soit directement en modifiant la fonction diélectrique de l'échantillon et donc les deux angles  $\Psi$  et  $\Delta$ , soit indirectement en augmentant l'influence du tube en quartz chaud traversé par le faisceau de lumière, ce qui modifie préférentiellement l'angle  $\Delta$ , comme nous allons le voir. La dissociation de ces deux phénomènes est très délicate. Nous tentons ici d'évaluer l'influence de chacun d'eux.

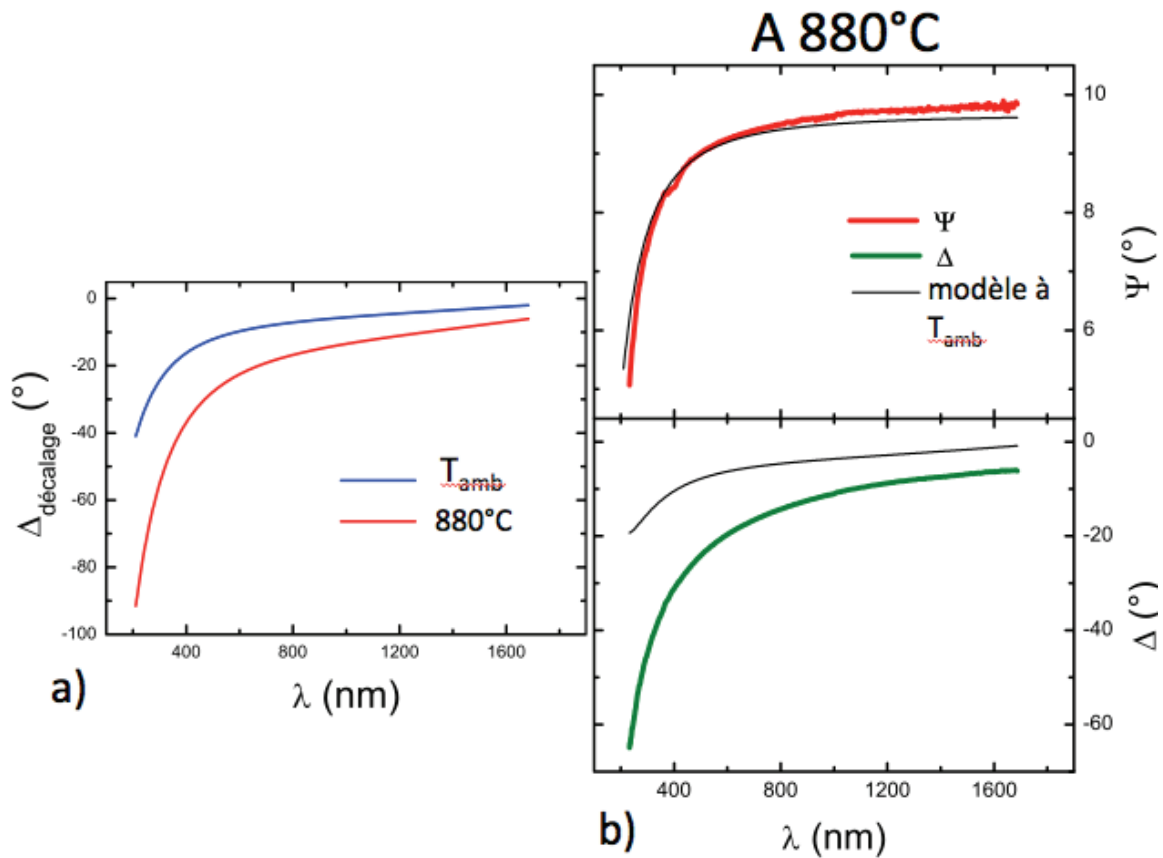


FIGURE 3.10 – a) Dépendance spectrale du décalage de l'angle delta induit par le tube en quartz : à température ambiante (en bleu) et à environ 880°C (en rouge). b) Angles  $\Psi$  et  $\Delta$  d'un substrat placé *in situ* et mesuré à chaud. Les courbes en noir représentent les mesures à l'ambiante.

#### Prise en compte de l'influence du tube :

L'influence du tube sur la mesure ellipsométrique a été prise en compte dans le modèle avant



chaque croissance. Nous avons procédé comme suit :

- Mesure *ex situ* et modélisation du substrat.
- Mesure du substrat *in situ*, à froid. Tous les paramètres du substrat sont laissés fixes. Un ajustement de l'angle  $\Psi$  peut être effectué en cas de léger désaccord. Ce dernier, qui ne dépasse jamais le degré, est causé par le décalage de l'angle d'incidence du faisceau lors de l'alignement *in situ*. Le décalage de l'angle  $\Delta$  induit par le tube en quartz est ensuite pris en compte par l'ajout de 4 paramètres d'ajustement. La dépendance spectrale de  $\Delta$  est présentée en bleu figure 3.10 a).
- Un nouveau spectre est enregistré durant le plasma Hydrogène à haute température. La mesure effectuée sur un substrat de type Ib est présentée en b) à titre d'exemple. En noir, les spectres enregistrés à froid permettent une comparaison. On constate que  $\Psi$  a très peu évolué. Nous estimons que cet écart pourrait être lié à l'évolution de la fonction diélectrique du substrat avec la température. L'écart observé sur l'angle  $\Delta$  est beaucoup plus important en revanche. La part due à l'évolution de la fonction diélectrique peut donc être négligée face à l'effet de l'échauffement du tube en quartz. Ainsi, à ce stade, seuls les paramètres du décalage de delta sont laissés libres et ajustés. La nouvelle dépendance spectrale est présentée en rouge figure a). Pour finir, certains paramètres du substrat tels que l'amplitude du mode UV ou la largeur de la transition à 7,3 eV sont laissés libres lors de l'ajustement afin de prendre en compte l'évolution de  $\Psi$  observée sur la figure 3.10 b).

Nous allons voir par la suite que l'approximation faite lors des modélisations ci-dessus est satisfaisante. Notons que les valeurs de décalage de l'angle  $\Delta$  présentées figure 3.10 sont équivalentes pour tous les échantillons, ce qui semble conforter l'hypothèse d'une origine associée aux parois du tube en quartz.

#### Influence de la température :

Pour étudier l'influence de la température sur la fonction diélectrique, nous avons placé un échantillon de diamant métallique de concentration  $[B] = 6,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  dans un bâti ultra-vide. Une pâte carbone permet d'assurer le contact thermique entre l'échantillon et le support chauffant sur lequel il est placé. L'ellipsomètre, placé de part et d'autre du bâti, a été mis en place en suivant le processus habituel. Une série de spectres a été enregistrée lors du chauffage et du refroidissement de l'échantillon. L'asservissement du chauffage doublé d'une mesure au pyromètre pour  $T > 300^\circ\text{C}$  nous a permis de contrôler la température. Deux séries de spectres ont été enregistrées lors de la montée en température et du refroidissement.

La figure 3.11 montre un agrandissement de la zone d'absorption des porteurs libres à basse énergie pour différentes températures. Pour faciliter la lecture, seules quelques spectres mesurés lors du refroidissement sont présentés. On peut d'ores et déjà constater que l'apport des porteurs libres à la fonction diélectrique est d'autant plus faible que la température augmente. Afin d'étudier plus en détail l'évolution de chaque paramètre du modèle de Drude, nous avons modélisé l'ensemble des spectres et reporté les valeurs de  $\rho_{opt}$  et  $\tau_{opt}$  figure 3.12. Les simulations donnent une concentration de porteurs à température ambiante de  $2,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , donc cohérente avec le profil SIMS.

On constate que la résistivité et le temps de relaxation varient peu avec la température : de l'ordre de 15-20 % pour une décade de T, ce qui est caractéristique d'un comportement métal-

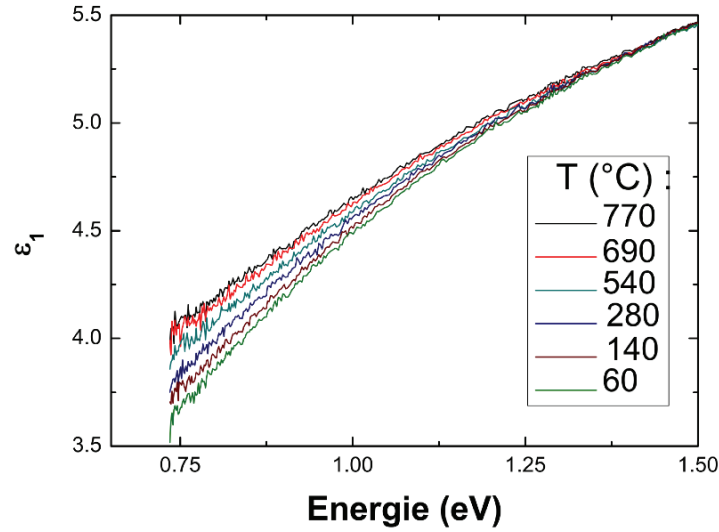


FIGURE 3.11 – Partie réelle de la constante diélectrique d'un échantillon lourdement dopé mesuré à différentes températures dans la gamme des faibles énergies.

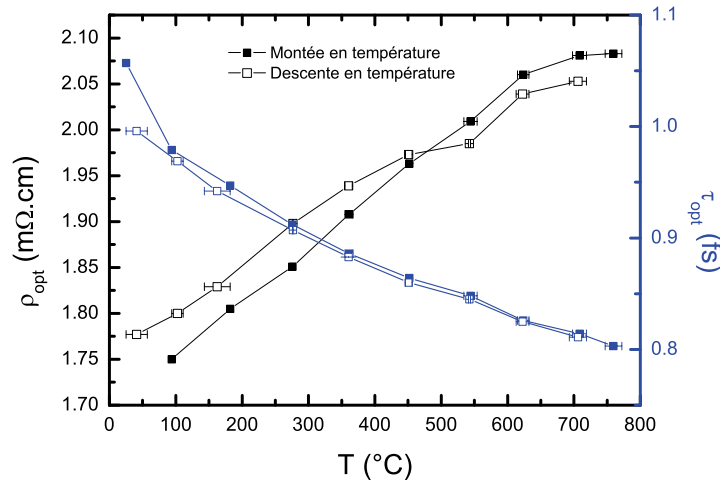


FIGURE 3.12 – Evolution des paramètres de Drude  $\rho_{opt}$  et  $\tau_{opt}$  résultant de la modélisation des spectres en fonction de la température. Les mesures ont été effectuées lors de la montée et de la descente en température. Les barres d'erreur sur la température correspondent à l'écart entre les valeurs de température données par le pyromètre et la consigne.

lique. L'abaissement de  $\tau_{opt}$  avec  $T$  pourrait être expliqué par l'influence des phonons optiques intervenant à haute température. Cette mesure nous permet d'accéder à l'écart de résistivité intrinsèque au matériau que nous sommes susceptibles de détecter sur nos échantillons *métalliques* lors la croissance (un rapport d'environ 1,2 doit être appliqué sur  $\rho_{opt}$  entre 300 et 830 K). Il convient de noter que cette correspondance n'est plus valable pour les échantillons non métalliques pour lesquels la variation de la concentration de porteurs avec la température est

beaucoup plus grande. Notre travail se focalisant sur des couches fortement dopées, nous ne rencontrerons pas ce cas.

Les figures 3.13 a) et b) rassemblent l'ensemble des échantillons qui ont été mesurés à la fois *in situ* à 830°C et *ex situ* à température ambiante. Les valeurs d'épaisseur, de résistance par carré et de mobilité extraites des mesures *in situ* ont été déduites de la modélisation du dernier spectre avant la coupure du plasma de dopage. La température est donc d'environ 830°C.

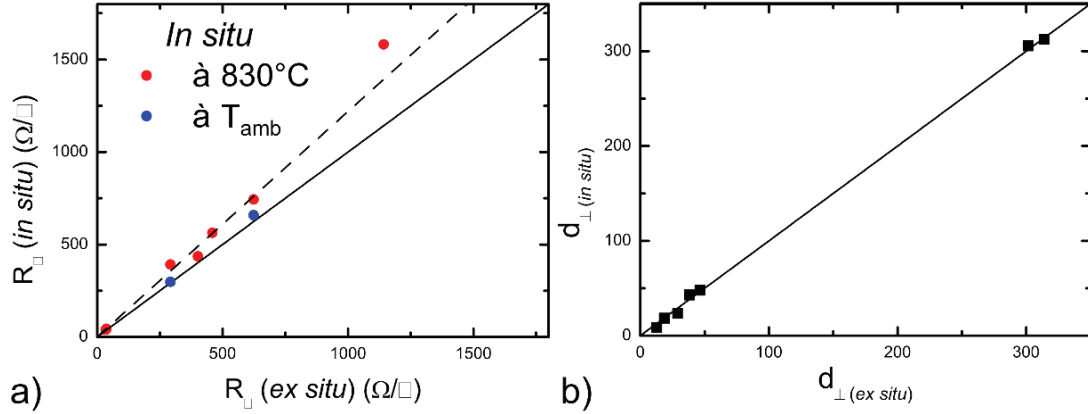


FIGURE 3.13 – Comparaison des mesures *in situ* ( $T=830^{\circ}\text{C}$ ) et *ex situ* (à température ambiante). a) Résistances par carré. Les valeurs *in situ* à chaud (en noir) et *in situ* à 300 K (en bleu) sont représentées en fonction de leur mesure *ex situ*. La diagonale représente l'égalité des deux paramètres. En pointillé, une droite de pente  $y = 1,2x$ . b) Comparaison des épaisseurs des couches mesurées *in situ* et *ex situ*.

On remarque que si les épaisseurs mesurées sont comparables (insert), les résistances par carré déduites des mesures *in situ* à 830°C sont plus élevées que celles enregistrées *ex situ*. De plus, deux des échantillons ont été mesurés à froid dans le réacteur et sont présentés en bleu. Ils se positionnent sur la diagonale ce qui confirme que seule la température est responsable de cet écart. Les mesures en température nous ont permis d'estimer une augmentation d'environ 1,2 de la valeur de la résistivité entre l'ambiante et 830°C. Ce rapport, matérialisé par des pointillés, passe en effet par nos points de mesures.

### 3.3.3.2 Suivi et enregistrement en temps réel

De par sa rapidité d'exécution, l'ellipsométrie spectroscopique est particulièrement adaptée au suivi en temps réel de nos épitaxies.

En configuration *in situ*, le logiciel d'interfaçage de l'appareil offre la possibilité de simuler en temps réel les spectres enregistrés. Nous présentons ici les informations qu'il est possible de tirer, ou non, de cette mesure.

La vitesse de croissance tout d'abord : elle est l'information la plus aisément accessible. Le suivi en temps réel de la croissance nécessite d'avoir défini au préalable un modèle que le logiciel soit susceptible de simuler. Le laps de temps entre deux mesures étant relativement faible (2,4 ou

0,54s), il convient de ne pas laisser trop de paramètres ajustables afin de faciliter la modélisation. Ainsi, les indices optiques, indispensables pour déduire l'épaisseur, seront *a priori* moins bien connus que lors de mesures *ex situ*. Cependant, une épaisseur étant déduite de chaque spectre, son évolution en fonction du temps peut être facilement extraite. La vitesse de croissance correspondante est donc connue de façon assez précise.

On peut décrire l'évolution des angles ellipsométriques observée durant la croissance en considérant que la couche en croissance est homogène dans son épaisseur, c'est à dire que ses propriétés optiques sont inchangées lors du procédé de croissance. Pour ce faire, nous allons différencier deux cas. Celui où la couche déposée est transparente, c'est à dire pour nous le cas d'une croissance de diamant non dopé, et celui d'une croissance dopée, i.e. absorbante. Nous illustrerons chacun de ces cas par des exemples concrets d'échantillons dont nous avons suivi la croissance.

- **Cas d'une couche transparente :** Une couche transparente possède par définition un coefficient d'absorption  $k=0$ . Le déphasage entre les deux rayons réfléchis définis équation 2.4 devient alors :

$$\beta = 2\pi n d_{\perp} \frac{\cos(\theta_1)}{\lambda} \quad (3.8)$$

Ici, la longueur d'onde est fixe.  $\beta$  augmente proportionnellement à l'épaisseur du film. Le terme  $\exp(-2i\beta)$  de l'équation 2.5 effectue donc une rotation dans le plan complexe. On observe autrement dit une oscillation périodique de  $\Delta$  pour une suite arithmétique d'épaisseur d'ordre  $j$  :

$$d_j = \frac{\lambda}{2n\cos(\theta_1)} \quad (3.9)$$

Il en va de même pour la valeur de  $\Psi$ . L'épaisseur de la couche dépend du temps de croissance. Comme on peut le constater sur la figure 3.14 a) on observe donc cette fois-ci ces oscillations en fonction du temps  $t$ . On vérifie ici aussi que lorsque les rayons réfléchis sont en phase ou en opposition de phase i.e. lorsque l'amplitude de  $\Delta$  est nulle, les interférences sont respectivement constructives et destructives. Cela se traduit par un maximum ou un minimum de la valeur de l'angle  $\Psi$ . Notons que lorsqu'aucune couche ne croît, pendant les phases de ringage, les angles ne varient plus.

Il est également possible de suivre le procédé en regardant la trajectoire  $\Delta(\Psi)$ , représentée figure 3.14 b). L'oscillation des deux angles génère une courbe fermée qui est parcourue à chaque période. Le film n'étant pas parfaitement transparent (cf. 3.3.2.2, on remarque que l'amplitude des oscillations diminue très légèrement avec le temps.

- **Cas d'une couche absorbante :** Dans le cas où  $k > 0$  la lumière est de plus en plus absorbée à mesure que le film s'épaissit. Les interférences se trouveront donc de plus en plus affaiblies. Comme on peut le constater figure 3.15 a), l'amplitude des oscillations des angles ellipsométriques diminue avec l'épaisseur du film. Leur trajectoire, présentée en b), est donc une spirale dont le point de convergence correspond à la limite pour laquelle l'épaisseur de la couche devient supérieure à la longueur d'extinction définie en 2.8. Elle n'est pas atteinte ici.

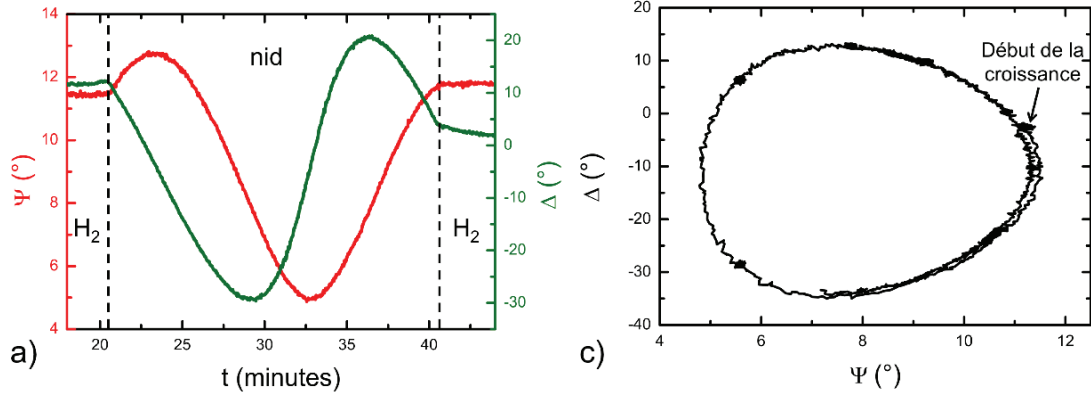


FIGURE 3.14 – a) Evolution des angles  $\Psi$  et  $\Delta$  d'une couche NID lors de la croissance. Les angles sont pris à une énergie de 2,54 eV et pour un angle d'incidence de travail de  $75^\circ$ . b) Trajectoire  $\Delta(\Psi)$  correspondante.

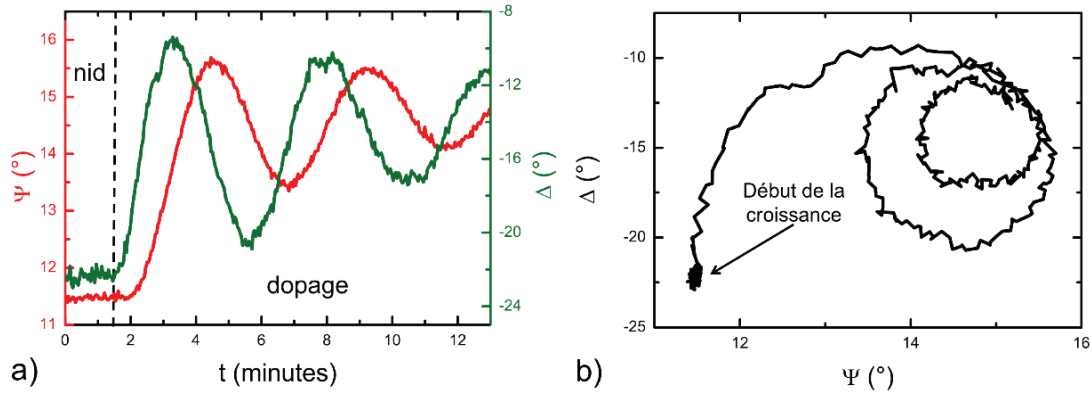


FIGURE 3.15 – a) Evolution des angles  $\Psi$  et  $\Delta$  d'une couche dopée lors de la croissance. Les angles sont pris à une énergie de 2,54 eV et pour un angle de travail de  $75^\circ$ . Du fait de l'absorption, l'amplitude des oscillations diminue. b) Trajectoire  $\Delta(\Psi)$  correspondante.

Les oscillations des angles ellipsométriques permettent de déduire en temps réel l'épaisseur du film étudié. La figure 3.16 a) en donne un exemple typique à travers le suivi d'une couche de diamant NID. Afin d'obtenir la discontinuité d'indice optique nécessaire à la mesure ellipsométrique, une sous-couche "miroir" de diamant métallique a été élaborée au préalable. Dans cette séquence, on observe des phases de croissances de vitesses variables, espacées d'étapes de rinçage  $H_2$ . Une gravure a été effectuée à partir de la 100<sup>ème</sup> minute en ajoutant de l'oxygène dans le mélange gazeux.

Ces suivis permettent de calculer la vitesse de croissance en temps réel. Ces valeurs sont relativement fiables, comme le montre la figure 3.16 b) provenant du suivi d'un multi-couche en position I à 33 torr. Ici, plusieurs couches métalliques à divers taux de méthane ont été élaborées avec un débit total de 1000 sccm. Le taux de diborane dans la phase gazeuse est laissé fixe à  $B/C = 1200ppm$ . Les vitesses ont été déduites du SIMS à partir du temps de croissance

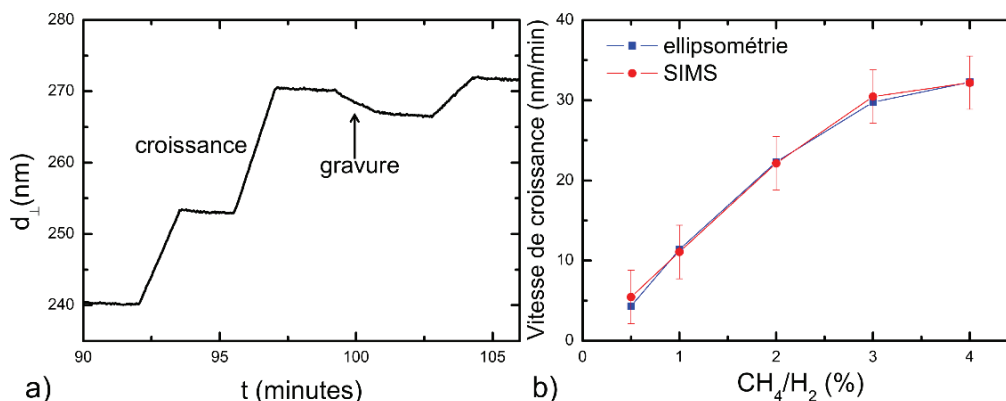


FIGURE 3.16 – a) Suivi de l'épaisseur d'une couche de NID durant des phases de croissance, de rinçage  $\text{H}_2$  et de gravure. b) Évolution de la vitesse de croissance de couches de diamant dopées en fonction de la concentration de méthane dans la phase gazeuse. Les vitesses déduites des mesures optiques (pentes  $d_{\perp} = f(t)$ ) sont comparées aux valeurs calculées à partir du profil SIMS. L'ensemble de ces points provient d'un même échantillon multi-couches.

(3 minutes) et de l'épaisseur de chaque couche définie comme l'écart entre deux extrema de la dérivée du profil de concentration ([134]). L'incertitude sur la vitesse est calculée en estimant une erreur dans la mesure de l'épaisseur de  $\pm 10\text{nm}$ . On constate un très bon accord entre les deux techniques.

La déduction en temps réel de la concentration de porteurs ou de la résistivité d'une couche métallique est plus délicate. Cette information nécessite d'avoir une idée des indices optiques au préalable. Il est cependant possible d'en estimer une valeur approchée.

L'ellipsomètre, placé *in situ* sur le réacteur, constitue donc un atout important pour le suivi des croissances. Il offre une grande liberté et permet un meilleur contrôle de l'épaisseur. Alors qu'il était nécessaire de connaître au préalable la vitesse de croissance du diamant pour chaque recette, il est dès lors possible, en principe, de stopper le plasma dès que la couche a atteint l'épaisseur désirée. De même, il est possible d'avoir immédiatement une idée approximative de la concentration des porteurs dans la couche epitaxiée. Ces deux points permettent de gagner un temps certain ce qui rend cette technique particulièrement adaptée à l'exploration des paramètres de croissance à travers l'élaboration d'échantillons multi-couches.

Au delà du suivi en temps réel, nous allons voir maintenant qu'une étude *a posteriori* des enregistrements permet d'accéder à d'avantage d'informations. En particulier, nous allons voir que le suivi d'une couche peut nous renseigner sur la dynamique des premiers instants de la croissance à travers deux exemples.

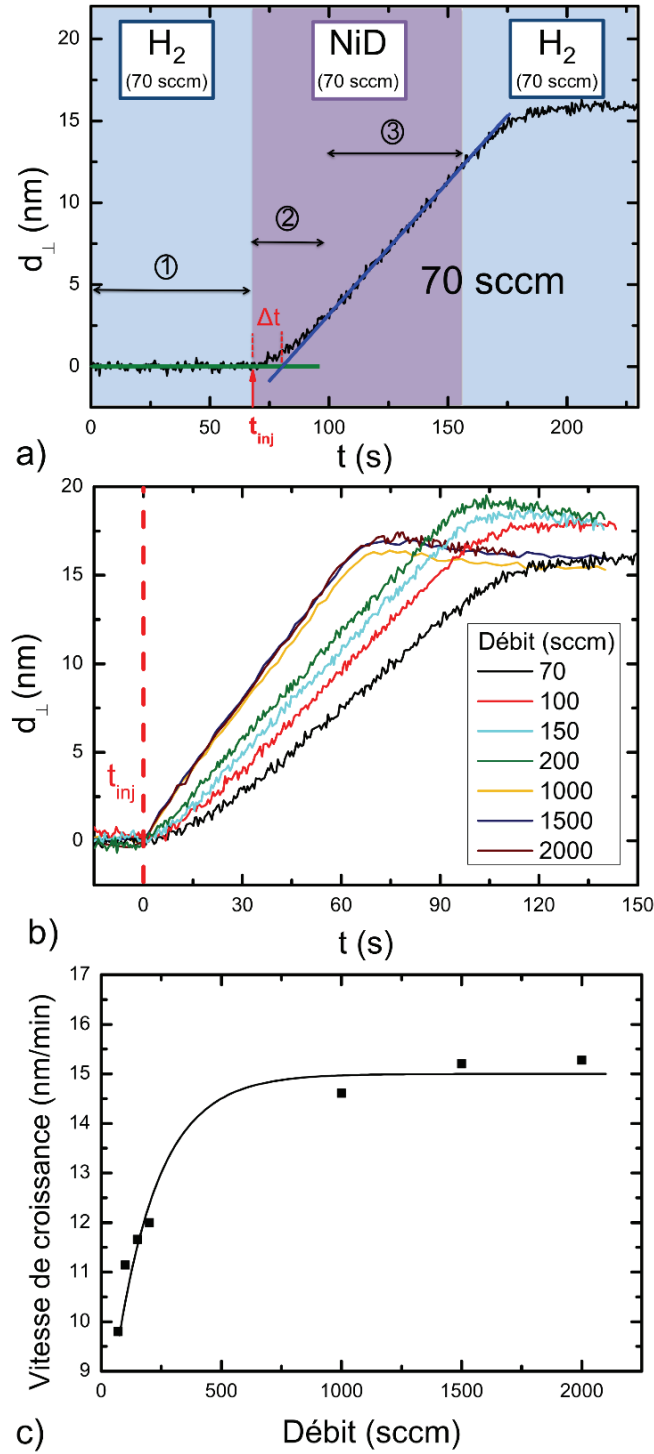


FIGURE 3.17 – a) Suivi *in situ* de la croissance de diamant non dopé à 70 sccm en position M. La pente de la droite en bleu représente la vitesse de croissance. b) Superposition des enregistrements pour tous les débits. c) Vitesse de croissance en fonction du débit. La courbe en noir est un guide pour les yeux.

### 3.3.3.3 Etude des enregistrements *a posteriori*

**Diamant non dopé :** Pour cette étude, nous avons utilisé le mode d'acquisition rapide afin de suivre la croissance de diamant NID en position M à 50 torr. Le débit de gaz a été varié de 70 à 2000 sccm en gardant la concentration de méthane en phase gazeuse constante à 1%. Deux plasmas d'hydrogène de rinçage, au même débit que le NID, encadrent chaque croissance. La figure 3.17 a) représente la mesure ellipsométrique pour un débit de 70 sccm. L'étape de croissance est représentée en violet et commence à l'injection du mélange "NID" ie. lorsque  $t = t_{inj}$ . A ce débit, trois régimes sont observables :

1. Aucune croissance n'a lieu. Ce régime est modélisé par la droite verte de pente nulle.
2. Régime transitoire ; le diamant commence à croître. La vitesse de croissance augmente jusqu'à stabilisation.
3. La vitesse de croissance est stabilisée.

On peut distinguer trois régimes équivalents lors du passage de l'étape NID à l'étape de rinçage  $H_2$ .

L'ensemble des enregistrements est représenté figure 3.17 b). On peut noter l'évolution de trois paramètres avec le débit :

La vitesse de croissance : Elle est représentée figure 3.17 c). On constate qu'elle augmente rapidement avec le débit puis sature au dessus de 1L/min. Il est possible que, pour les forts débits, ce soit les réactions de surface qui limitent la cinétique de croissance.

Le plasma de rinçage : On constate que pour des débits supérieurs à 100 sccm, le plasma  $H_2$  grave le diamant. La vitesse de gravure augmente avec le débit jusqu'à atteindre environ 1,5 nm/min à 2000 sccm. Cela signifie que l'hydrogène est actif.

Le régime transitoire : Il est de plus en plus court jusqu'à devenir inobservable pour des débits supérieurs à 200 sccm. Ces observations peuvent laisser supposer que le régime 2 est majoritairement gouverné par le temps caractéristique d'arrivée des gaz  $\Delta t$ . Nous avons estimé ce dernier comme l'intervalle de temps entre l'intersection des droites modélisant les deux régimes et le temps d'injection des gaz  $t_{inj}$ . Il est possible de relier la vitesse des gaz au débit en tenant compte de la géométrie du tube à travers l'équation 3.10. Notons cependant que cette équation n'est valable que dans le cas où l'écoulement des gaz est laminaire. Elle nécessite également de supposer que la température dans la chambre de réaction est constante (ce qui n'est pas le cas au voisinage de la boule de plasma).

$$v_{gaz} = \frac{4}{60\pi\Phi_{tube}^2} \frac{dv_{gaz}}{dt} \quad (3.10)$$

$v_{gaz}$  correspond à la vitesse des gaz. Elle est donnée en cm/s et dépend de la distance  $l_{inj}$  entre l'injection et la boule de plasma ;  $v_{gaz} = l_{inj}/\Delta t$  (voir figure 3.18 a)).  $\Phi$  représente le diamètre du tube en quartz et  $dv_{gaz}/dt$  correspond au débit des gaz dans les conditions de travail ; nous avons posé 50 torr et une température d'environ 40°C (valeur indiquée par le thermomètre permettant de mesurer la température du tube en quartz extérieur et situé au niveau du guide d'onde).



Les transitoires sont représentés figure 3.18 b) en fonction de l'inverse du débit. On retrouve bien une droite dont la pente est d'environ 1188 s.sccm soit environ 19,8 min.sccm. Cette dernière nous permet de remonter à la distance que l'on trouve égale à environ 26,2 cm.

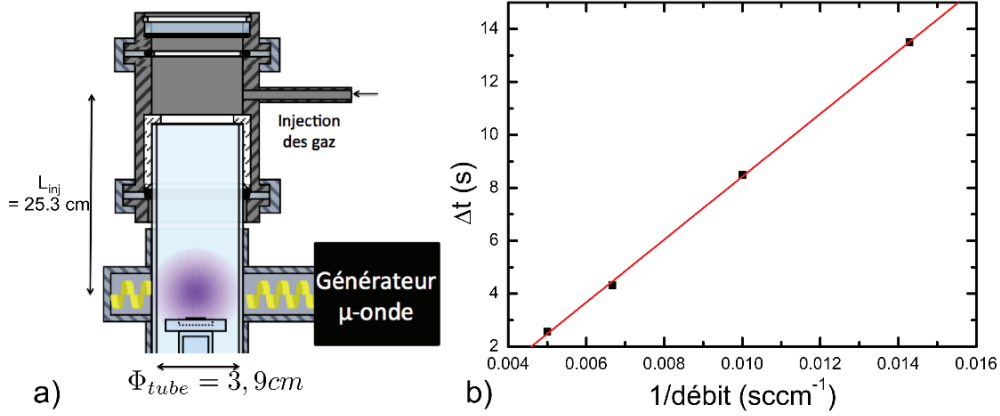


FIGURE 3.18 – a) Schéma de la chambre de réaction. La distance  $l_{inj}$  entre l'injecteur et le plasma est de 25,3 cm en position M. b) Durée du transitoire en fonction de l'inverse du débit.

Nous venons de montrer que l'ellipsométrie *in situ* est suffisamment sensible pour observer les tous premiers instants de croissance de diamant non dopé. La valeur de  $l_{inj}$  déduite de ces mesures est proche de celle mesurée directement sur le réacteur.

**Diamant dopé :** Contrairement au spectre mesuré *a posteriori*, le suivi d'une croissance permet de déceler plus facilement une éventuelle évolution des constantes optiques. Cela nous a permis en particulier de reconstituer le profil de couches de diamant métalliques.

Nous présentons ici l'exemple du suivi ellipsométrique d'une couche élaborée avec la recette "A" et avec un taux de dopage  $B/C = 2000 \text{ ppm}$ . 3 mesures SIMS ont été effectuées à différents endroits sur la couche.

Pour reconstituer un profil à partir des mesures optiques, une première modélisation est effectuée sur le dernier spectre enregistré durant la phase de dopage. Puis, seuls l'épaisseur  $d_{\perp}$ , la concentration de porteurs  $N_{opt}$  et la mobilité  $\mu_{opt}$  sont laissés libres pour l'ajustement de l'ensemble des spectres restants. Le profil est reconstitué en traçant la concentration de porteurs en fonction de l'épaisseur déduite à chaque instant. Cette couche étant issue du second dépôt d'un multi-couche, les deux profils, issus des spectres, et comparé au SIMS dans la figure 3.19, se différencient par le type de modélisation des couches sous-jacentes (couche dopée + couche NID) comme détaillé en b). En violet, chacune d'elle est prise en compte dans le modèle. En bleu, nous avons considéré une sous-couche unique dont la réponse optique est simulée par une fonction mathématique *ad hoc*.

On constate que l'ellipsométrie permet de reconstituer assez fidèlement le profil de dopage observé en SIMS au dessus d'une valeur seuil située aux alentours de  $1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Le front de montée associé à une phase transitoire dans l'incorporation de bore lors de la croissance sera discuté plus en détail dans la partie 3.4. On peut aussi déceler une petite différence d'épaisseur

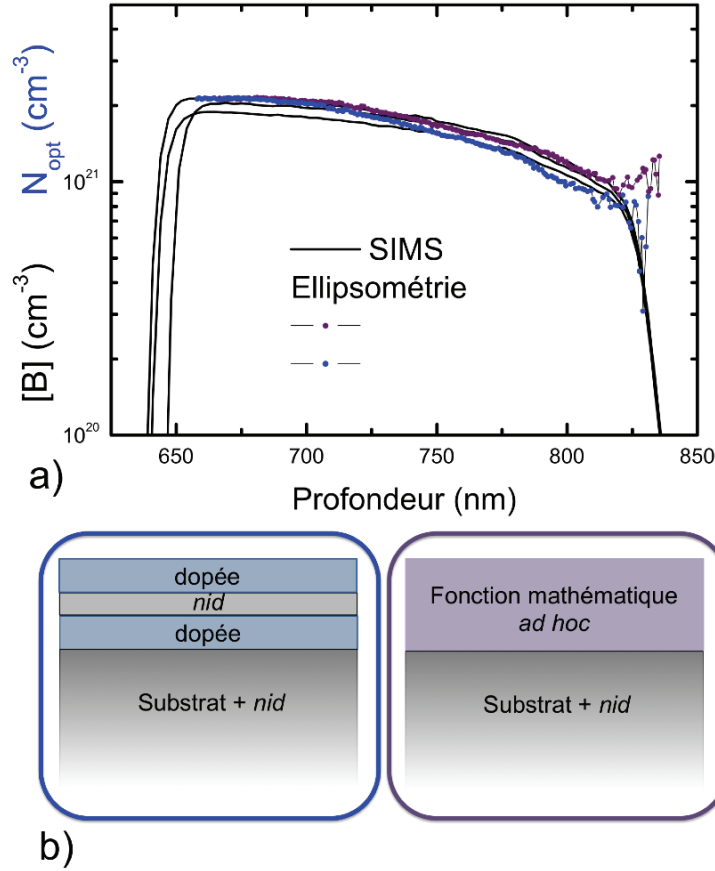


FIGURE 3.19 – a) Comparaison des profils reconstitué à partir du suivi ellipsométrique avec trois profils SIMS effectuées a différentes positions sur l'échantillon. Les profils en bleu et violet se différencient par la modélisation des couches sous-jacentes. b) Modélisation des couches sous-jacentes correspondantes.

entre les deux mesures. Cette dernière est inférieure à 10 nm et peut résulter de deux facteurs ; l'erreur affectant à la mesure SIMS, estimée à environ 10 nm, et l'erreur associée à l'écart temporel entre deux enregistrements ( $\Delta t = 2,4 \text{ s}$  ici) qui se répercute sur  $d_{\perp}$  et qui est d'autant plus grande que la vitesse de croissance est importante.

Notons qu'il est impossible de reconstituer le front de descente du bore dans la couche à partir des spectres dans la mesure où une étape de rinçage  $H_2$ , effectuée après le dopage, est venue graver cette interface.

Enfin, cette figure permet de mettre en évidence le caractère local de la mesure SIMS. On constate en effet que l'écart entre les deux profils optiques (de l'ordre de  $2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) est plus faible que celui entre les mesures SIMS (de l'ordre de  $2,6.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ).

Il est important de préciser que les profils reconstitués à partir des mesures optiques ne peuvent être comparés au SIMS qu'en supposant que la couche élaborée est homogène suivant l'épaisseur. A chaque instant, l'ellipsomètre sonde en effet l'ensemble de la couche. Les paramètres

issus de l'ajustement du modèle avec les spectres sont donc les paramètres moyennés sur la couche à un instant  $t$ . Or, dans notre cas, la concentration de bore augmente avec l'épaisseur. Les concentrations  $N_{opt}$  reportées sont donc sous-estimées par rapport à leurs valeurs locales. Pour remédier à cette approximation, nous avons reconstitué un nouveau profil à partir d'un modèle détaillé figure 3.20 a). En partant du modèle présenté en bleu, nous avons cette fois-ci subdivisé la couche dopée en plusieurs sous-couches (d'ordre  $j$ ), dont seuls les paramètres  $d_{\perp,j}$ ,  $N_{opt,j}$  et  $\mu_{opt,j}$  sont laissés libres. Une nouvelle couche est ajoutée, puis ajustée, tous les 5 spectres. La concentration de porteurs de chaque couche est reportée sur le profil SIMS en fonction de l'épaisseur cumulée de l'ensemble des sous-couches antérieures figure 3.20 b).

On constate que cette nouvelle reconstitution est également en bon accord avec les profils SIMS. Chaque couche étant ajustée une par une, ce profil présente des inhomogénéités locales. La mesure est donc plus bruitée mais reste proche des profils présentés ci-dessus. Pour cette raison, et de par leur plus grande rapidité d'exécution, nous avons choisi d'utiliser les premiers modèles pour la reconstitution des profils.

### 3.3.4 Synthèse

Cette partie nous a permis de donner une vue d'ensemble des informations que l'ellipsométrie peut apporter à l'étude du diamant à travers quelques expériences représentatives. Nous avons également tenté d'en cerner les limites.

Nous avons montré que cette technique nous permet de remonter à l'épaisseur d'une couche dopé ou intrinsèque ainsi qu'à ses propriétés électroniques; les résistivités déduites des simulations étaient en accord avec les mesures de transport. De même, un bon accord a été trouvé entre les concentrations de dopant mesurées par SIMS et les concentrations de porteurs déduites de la modélisation des spectres en considérant une masse relative moyenne des trous située entre **0,3 et 0,5 $m_e$** .

L'utilisation de l'ellipsométrie pour la mesure directe des constantes optiques du diamant intrinsèque s'est avérée impossible. Les mesures sont en effet limitées par une absorption "parasite" dont nous n'avons pas pu déterminer avec certitude la provenance mais que nous pouvons simuler par une couche de rugosité en surface.

Nous avons également montré qu'il était possible de suivre les croissance en temps réel en plaçant l'ellipsomètre sur le réacteur à condition de prendre en compte l'effet du tube en quartz et de la température dans le modèle. Un suivi *in situ* permet ainsi d'avoir accès aux vitesses de croissance en temps réel. Une étude *a posteriori* des spectres *in situ* permet de suivre l'évolution des propriétés électroniques des couches métalliques en fonction du temps mais aussi étudier des éventuels transitoires durant la croissance.

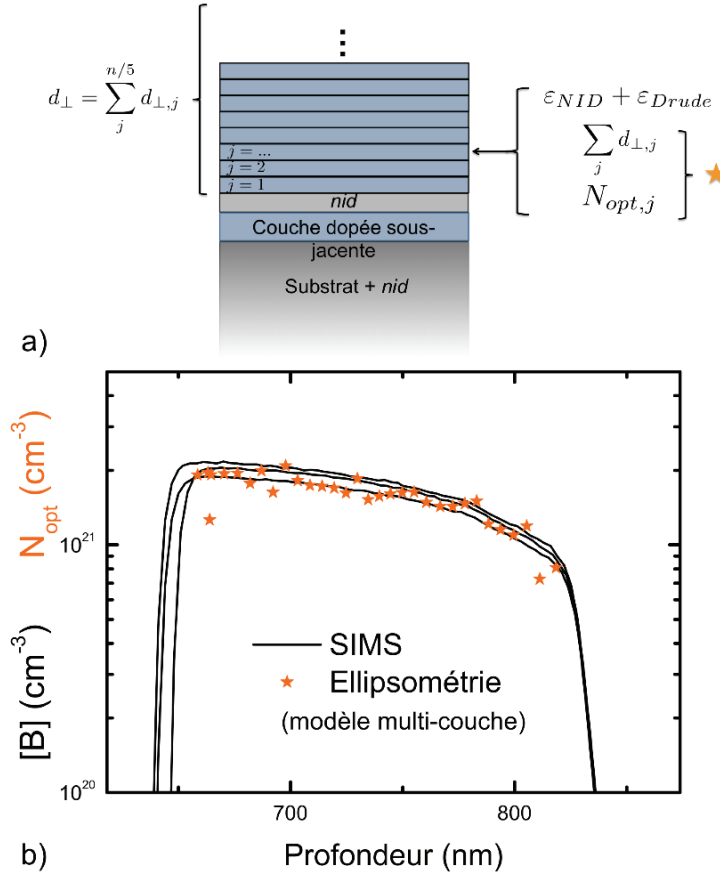


FIGURE 3.20 – a) Modèle utilisé pour l’ajustement des spectres. Tous les 5 points de mesure, une couche de diamant dopé est ajoutée au modèle.  $n$  correspond au nombre total de spectres enregistrés. Une concentration de porteurs  $N_{opt,j}$  est déduite pour chaque couche. b) Comparaison des profils SIMS d’une couche métallique avec son profil issu du suivi ellipsométrique et déduit du modèle présenté en a).

### 3.4 Influence des paramètres de croissance sur les propriétés physico-chimiques des couches dopées

#### 3.4.1 Résultats expérimentaux

Dans ces travaux, nous souhaitons étudier l’évolution des propriétés électroniques du diamant en fonction du dopage et de l’épaisseur. Une telle étude demande l’élaboration d’échantillons de dopage homogène et de qualité cristalline contrôlée, dont l’épaisseur est maîtrisée.

##### 3.4.1.1 Réduction du temps de croissance

Les travaux de P. Achatz ont porté sur la synthèse et la caractérisation de couches d’épaisseur micrométrique. Ils constitueront le point de départ de notre étude. Nous avons donc, en premier lieu, élaboré une série d’échantillon dans ces mêmes conditions en faisant varier le temps de

dépôt de 1 à 60 minutes (série en épaisseur n°1 dans le tableau 3.7 de la section 3.4.5). La vitesse de croissance est d'environ  $30\text{nm}/\text{min}$ . L'épaisseur des échantillons s'échelonne donc entre 30 nm et  $1,8\mu\text{m}$ .

Le profil de bore de la couche "20 min" a été mesuré par SIMS et est représenté en noir figure 3.21. On a ajouté en vert et orange deux profils issus d'un multi-couche élaboré dans les mêmes conditions avec des temps respectifs de 2 et 1 minutes (multi-couche n°1 cf. tableau 3.7).

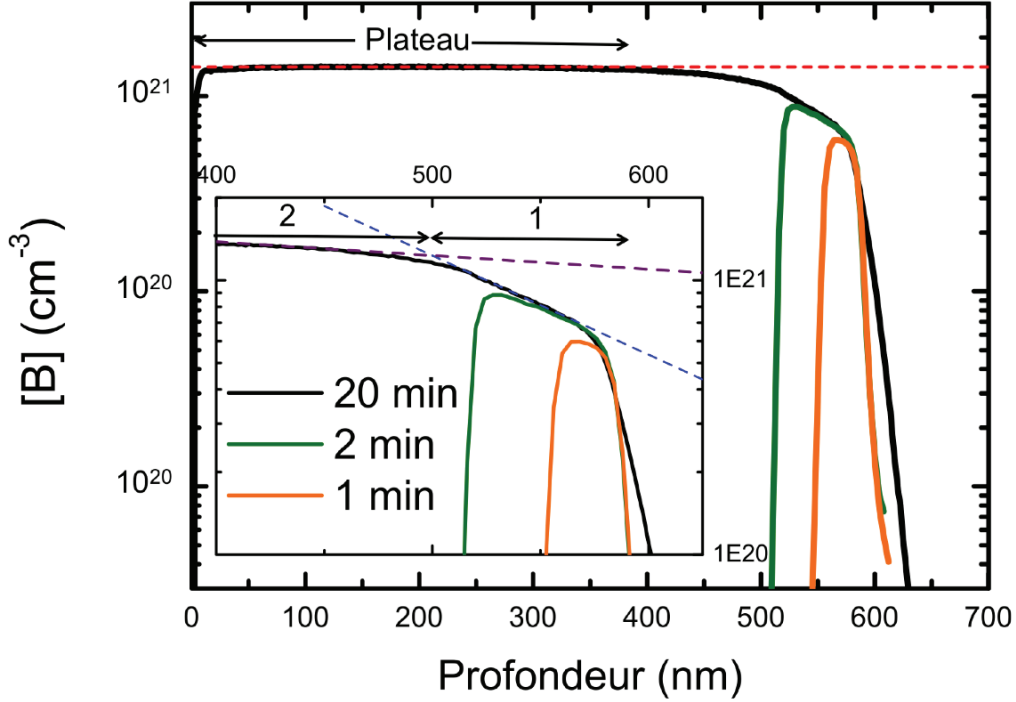


FIGURE 3.21 – Superposition de profils SIMS de couches de diamant élaborées avec la recette "A" et pour des temps de dépôts différents. En noir,  $t = 20$  minutes. Les profils orange et vert sont issus d'un multi-couche avec des temps respectifs de 1 et 2 minutes. L'insert représente un agrandissement dans la zone d'interface couche tampon/couche dopée. Les segments en bleu et violet permettent de visualiser la séquence des transitoires exponentiels dans l'incorporation du bore lors des 250 premiers nanomètres de la croissance.

Le profil noir montre que la concentration de bore obtenue avec cette recette est de  $1.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (ligne rouge discontinue). On remarque en revanche que cette concentration n'est pas atteinte pour les couches de plus faibles épaisseurs. Cela s'explique par la présence d'un transitoire dans l'incorporation du bore. Un zoom de la zone en question est présenté en insert. Ce transitoire peut être divisé en deux régimes :

Régime 1 : Ce régime est "lent" et très net. Il s'étend sur une soixantaine de nanomètres et est modélisé par un segment de droite bleu. Il correspond à une augmentation exponentielle de la forme  $[B] = [B]_0 \exp^{x/l}$  avec  $l$  la longueur caractéristique qui est ici de l'ordre de 120 nm.

Régime 2 : Ce régime de dérive est modélisé par le segment violet. Ici, le taux de bore continue

d'augmenter mais à moindre vitesse ;  $l$  est de l'ordre de 1900 nm.)

La concentration de bore atteint ensuite son plateau lorsque la couche dépasse environ 250 nm d'épaisseur (ce qui correspond à la profondeur d'environ 350 nm sur le profil noir de la figure 3.21).

Notons que le front de montée de dopage en bore, visible au delà de 600 nm de profondeur, est plus abrupt pour les films provenant du multi-couche que pour l'échantillon de 20 minutes (10 contre 20 nm/dec). On peut expliquer cela par la différence de rugosité de surface entre les deux échantillons, qui se répercute sur les profils SIMS. L'échantillon représenté en noir est plus épais et plus rugueux que le multi-couche. Cette rugosité est en partie due à la nature de la couche tampon utilisée ; un NID à 1% de méthane (recette n°1) d'environ 600 nm a été utilisé pour notre série tandis que le multi-couche a été élaboré avec 250 nm de NID de la recette n°2.

Les profils SIMS présentés en échelle linéaire figure 3.22 a) permettent de mieux rendre compte de l'amplitude de ce transitoire de bore. Ce dernier rend impossible l'élaboration d'une série homogène d'échantillons d'épaisseur variable, comme on peut le voir sur la figure 3.22 b).

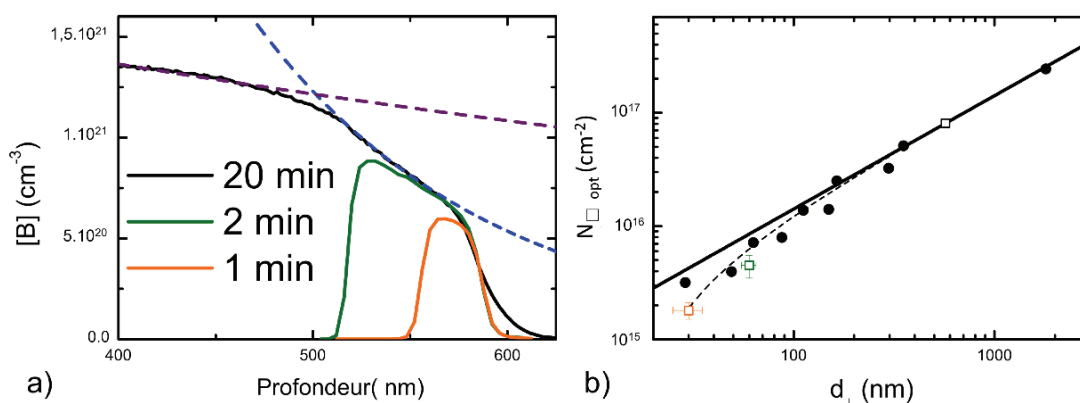


FIGURE 3.22 – a) Agrandissement de la zone d'interface en échelle linéaire. b) Mesures ellipsométriques de la série en épaisseur : densité surfacique de porteurs en supposant un profil rectangulaire de concentration en fonction de l'épaisseur. Les carrés noir, vert et orange correspondent aux paramètres déduits des mesures SIMS présentées figure 3.21. La droite noire représente le plateau de concentration à  $1,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . La courbe discontinue est un guide pour les yeux et permet de suivre le comportement des films les moins épais.

La figure 3.22 b) présente les concentrations surfaciques de porteurs déduites des mesures d'ellipsométrie *ex situ* de chaque échantillon de cette série qui avait été élaborée avant l'arrivée de l'ellipsomètre. Nous n'avons donc pas pu mesurer le substrat avant croissance. De ce fait, les modélisations des spectres sont plus délicates, en particulier pour les faibles épaisseurs. L'échantillon de 60 minutes étant trop absorbant, son épaisseur n'a pas pu être déduite des mesures optiques. L'abscisse de ce point correspond donc à son épaisseur théorique de  $1,8 \mu\text{m}$ . A des fins de comparaison, les mesures SIMS de la figure 3.21 sont présentées sous forme de carrés

noir, vert et orange. La droite noire correspond au plateau de bore déduite du profil SIMS de l'échantillon 20 min. On constate qu'en dessous de 300 nm, les points s'éloignent de la droite. La concentration de porteurs diminue avec l'épaisseur, et donc avec le temps de croissance, en suivant la courbe discontinue.

Nous avons donc vu par des mesures optiques que les couches élaborées avec la recette de Philip Achatz ne sont pas homogènes en épaisseur. Elles présentent un transitoire dans l'incorporation du bore qui s'étend sur les premières centaines de nanomètres. Cette inhomogénéité rend impossible l'élaboration d'une série homogène d'échantillons de diverses épaisseurs en ne faisant varier que le temps de dépôt.

### 3.4.1.2 Variation du taux de bore en phase gazeuse

Durant sa thèse, P. Achatz a élaboré une série d'échantillons à différents taux de dopage en faisant varier la concentration de bore en phase gazeuse. Nous avons voulu voir comment des couches plus fines, élaborées dans ces mêmes conditions, étaient affectées par ce paramètre, et déterminer si ce dernier avait un effet sur le transitoire que nous avons observé.

Pour ce faire, nous avons élaboré avec la même recette une série d'échantillons de dopage différent ainsi qu'un multi-couche que nous avons suivi *in situ* par ellipsométrie, puis mesuré par SIMS. Pour limiter la rugosité, nous avons toutefois réduit l'épaisseur de la couche tampon à environ 150 nm et utilisé la recette n°2. Dans cette étude, nous incluons la couche 20 min présentée ci-dessus. Le tableau 3.4 rassemble les conditions de croissances de tous ces échantillons.

n° ou nom	B/C (ppm)	Recette NID	temps de dépôt (min)
<b>Echantillons</b>			
19A1Ap ++	1200	1	20
$\alpha$ 25A2Ap ++	1500	1	1
$\beta$ 25A2Ap ++	1800	1	1
0174Ap ++	2000	2	12
0274Ap ++	2500	2	12,7
$\alpha$ 1174Ap ++	3250	2	15
1074Ap ++	4000	2	12
<b>Multi-couche</b>			
#1	2000	2	7
#2	2500	2	7
#3	3250	2	7
#4	4000	2	7

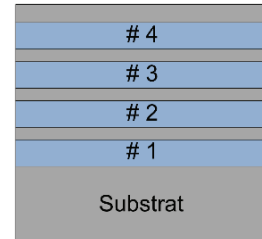


FIGURE 3.23

TABLEAU 3.4 – Conditions de croissance des échantillons et du multi-couche de la série en dopage. À droite, schéma représentant la numérotation des couches du multi-couche.

La figure 3.24 a) représente la superposition des profils SIMS du multi-couche auxquels nous avons ajouté celui de l'échantillon 20 min.

Cette figure montre une augmentation globale de l'incorporation de bore dans la couche avec le taux de B/C en phase gazeuse. Celle-ci s'accroît au-delà de 2500 ppm en augmentant

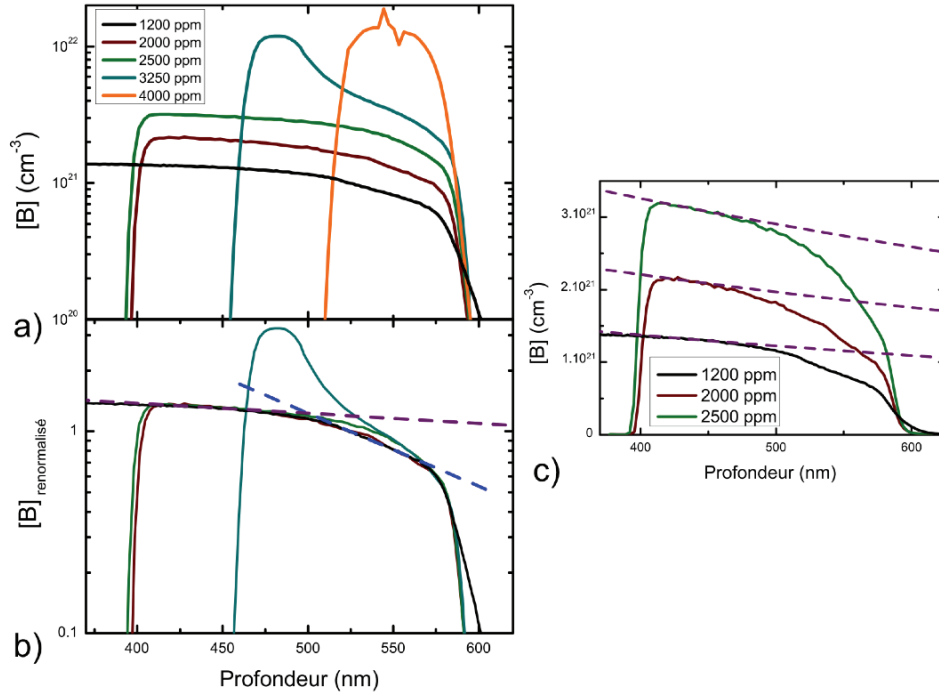


FIGURE 3.24 – Superposition des profils SIMS du multi-couche et de l'échantillon 20 minutes. a) En échelle log. Les droites discontinues en bleu et violet sont les mêmes que dans la section 3.4.1.1 b) Profils renormalisés c) Profils des couches en échelle linéaire.

brusquement au milieu de la couche à 3250 ppm ("anomalie de [B]" à une épaisseur d'environ 70 nm). Cet effet s'accompagne d'une diminution de la vitesse de croissance et d'une disparition du transitoire pour la couche à 4000 ppm.

Afin de pouvoir plus facilement comparer le transitoire des différentes couches, nous avons superposé tous les profils sur celui de l'échantillon à 1200 ppm en appliquant une simple homothétie. Les profils renormalisés présentant ce transitoire sont présentés en b). Le régime n°1 est clairement visible pour les épitaxies à 1200 et 2000 ppm qui sont totalement superposés. Au delà de ces taux, l'interface devient plus abrupte mais suit le même comportement. On voit également que le régime n°2, toujours présenté en violet, n'est pas affecté par la variation de B/C. La figure 3.24 c) permet de le visualiser en échelle linéaire.

Il est difficile de conclure quant à l'effet de l'augmentation du taux de bore sur l'homogénéité des couches. On constate qu'au-dessous de 3250 ppm il tend à faire disparaître le premier régime (bleu) mais n'a aucune influence sur le second (violet). Aucun transitoire n'est observable sur la couche à 4000 ppm.

La figure 3.25 a) rassemble les vitesses de croissances déduites de mesures optiques *ex situ* de tous les échantillons ainsi que celles déduites des profils SIMS de la figure 3.24.

On peut voir qu'avant 3000 ppm, la vitesse de croissance diminue légèrement avec la concen-



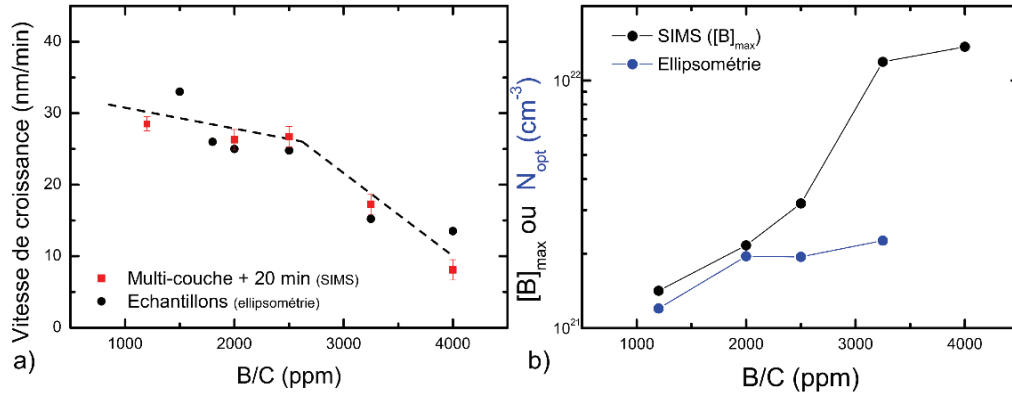


FIGURE 3.25 – a) Vitesses de croissance en fonction du taux de B/C. Les valeurs sont déduites du SIMS pour le multi-couche et l'échantillon 20 min et de l'ellipsomètre *ex situ* pour les autres échantillons. Les segments tiretés sont des guides pour les yeux. b) Dépendance de la concentration maximum de bore dans la matrice relevée par SIMS avec le taux de B/C. En bleu, les concentrations de porteurs relevées par ellipsométrie *in situ* lors de la croissance du multi-couche. La couche à 4000 ppm n'est pas représentée car aucune modélisation satisfaisante n'a pu être réalisée.

tration de bore en phase gazeuse. Cela a déjà été observé sur du diamant poly et monocristallin ([162],[163] et est attribué à la modification de la chimie du plasma, plus particulièrement à la diminution des taux CH/H et C<sub>2</sub>/H dans le plasma du fait de la présence de diborane.

Comme on pouvait le deviner, en observant les différences d'épaisseur sur les profils SIMS, on constate une forte diminution de la vitesse de dépôt pour les couches plus dopées. Cette dernière est divisée par trois entre 1350 et 4000 ppm. Si on regarde la figure 3.25 b) qui rassemble les valeurs maximum de bore mesurées par SIMS, on peut voir que cette chute coïncide avec l'augmentation importante de la concentration de dopant dans la matrice. La coïncidence de ces deux phénomènes peut laisser penser à une détérioration du matériau liée à une incorporation trop importante de bore dans la matrice. Nous aborderons cela plus en détail dans la section 3.4.3.

Nous savons grâce au profil SIMS de la figure 3.24 a) que la concentration de bore dans la couche à 3250 ppm n'est pas homogène et augmente fortement lorsqu'elle dépasse 70 nm d'épaisseur ("anomalie" du profil de  $[B]$ ). De plus, sa vitesse de croissance est un peu moins de deux fois plus petite que celle du 2500 ppm. Afin de vérifier l'hypothèse d'une détérioration de la couche de diamant, nous présentons, figure 3.26, le suivi *in situ* de l'épaisseur de la couche à 3250 ppm en fonction du temps.

Ce suivi nous permet de constater qu'une diminution de la vitesse de croissance intervient effectivement après environ 3 minutes de croissance, passant de 26 à 7,5 nm/min. Cette modification a donc lieu pour une épaisseur située aux alentours de 80 nm ce qui coïncide bien l'anomalie dans l'incorporation du bore, visible sur le profil SIMS. Deux spectres enregistrés à la 1<sup>ère</sup> et la 6<sup>ème</sup> minutes sont présentés en insert à titre d'illustration. Notons qu'au delà de cette diminution abrupte de la vitesse, une simple variation de l'épaisseur de la couche ne suffit plus

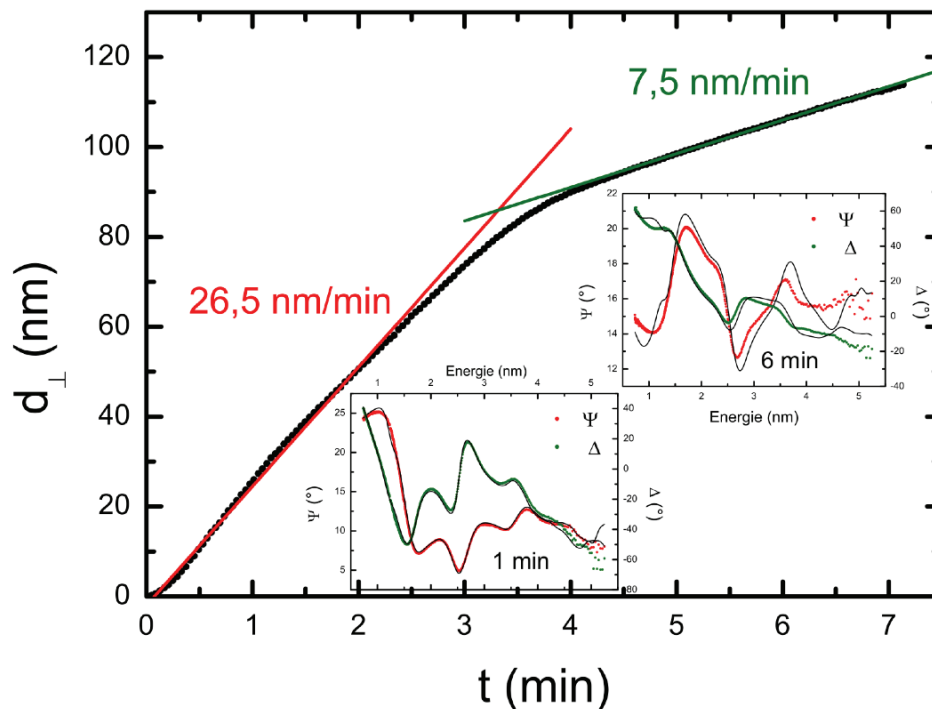


FIGURE 3.26 – Suivi *in situ* de la croissance du multi-couche à 3250 ppm. Les droites rouge et verte modélisent les deux phases de croissance de vitesse respective de 26 et 7,5 nm/min. Les deux inserts sont des spectres enregistrés après 1 et 6 minutes. Les lignes en noir correspondent au modèle.

pour suivre convenablement la croissance avec l'ellipsométrie (modélisation de moindre qualité à 6 min). En dépit de cette difficulté dans la modélisation de la couche, l'épaisseur obtenue est en accord avec celle déduite du SIMS. De plus, les deux vitesses de croissance, obtenues avant et après anomalie, correspondant à celles des couches à 2500 et 4000 ppm. Ceci illustre un "effet mémoire" du multi-couche et laisse supposer qu'une détérioration du matériau intervenue au cours du dépôt de la couche à 3250 ppm affecte de façon irréversible les conditions de croissance de la couche suivante (couche à 4000 ppm).

Notons enfin que, comme constaté dans la figure 3.8, la concentration optique de porteurs, représentée en bleu dans la figure 3.25 b), s'éloigne de la concentration de dopant mesurée en SIMS au delà de  $[B]=2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

### 3.4.1.3 Variation du débit des gaz

Dans le but de réduire la durée et donc la "largeur" du transitoire, nous avons voulu augmenter le débit des gaz. Pour ce faire, nous sommes encore une fois partis de la recette "A" de P. Achatz pour élaborer une série d'échantillons à taux de bore constant ( $B/C=1200\text{ppm}$ ) et en balayant le débit des gaz de 100 à 1300 sccm (se reporter au tableau 3.7 pour plus de détails). Pour connaître l'allure de leur profil de dopage, nous avons réalisé deux multi-couches détaillés

Couche n°	Débit (sccm)	Temps de dépôt (min)
<b>Multi-couche sans <math>H_2</math> de rinçage</b>		
# 1	200	5
# 2	300	5
# 3	400	5
# 4	450	5
<b>Multi-couche avec <math>H_2</math> de rinçage</b>		
# 1	100	3
# 2	200	3
# 3	400	3
# 4	600	3
# 5	800	3
# 6	1000	3

TABLEAU 3.5 – Conditions de croissance des deux multi-couches réalisés avec la recette "A" pour un dopage de 1200 ppm. Les couches sont numérotées de la même façon que dans la section 3.4.1.2 c'est à dire, dans l'ordre chronologique de la croissance ; couche # 1 côté substrat. La recette n°2 a été utilisée pour les croissances de NID.

dans le tableau 3.5. Notons que l'un des deux échantillon a été élaboré en appliquant un plasma  $H_2$  de rinçage entre chaque étape de croissance.

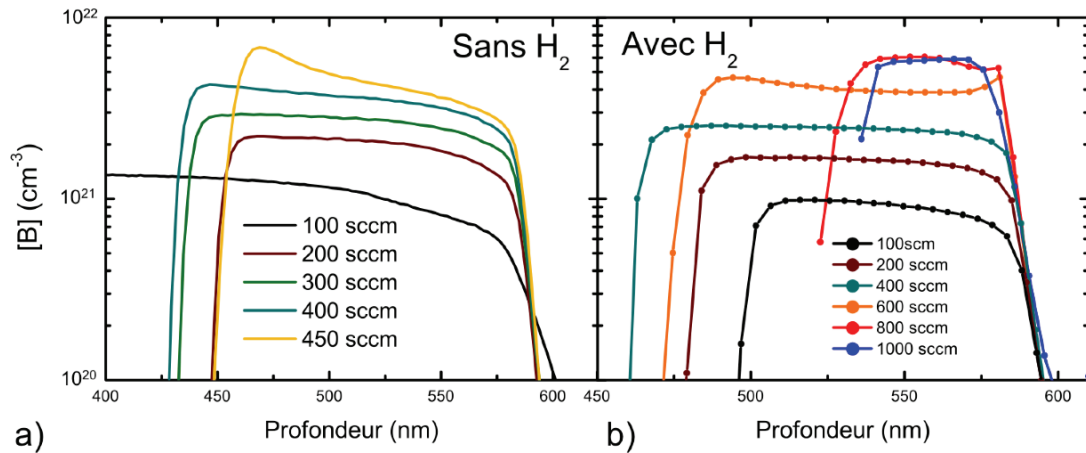


FIGURE 3.27 – Profils SIMS des deux multi-couches a) sans et b) avec plasma  $H_2$  de rinçage avant dopage.

Comme précédemment, nous avons reporté sur les figures 3.28 a) et b) les vitesses de croissance ainsi que les concentrations maximales de bore déduites des profils SIMS présentés figure 3.27.

Ces figures montrent que pour les deux échantillons l'accroissement du débit entraîne une augmentation de l'incorporation du bore dans le diamant, puis une saturation au-delà de 800

sccm. A notre connaissance, ce phénomène n'a jamais été signalé dans la littérature. Cette augmentation s'accompagne d'un accroissement de la vitesse de croissance dans le cas du multi-couche avec hydrogène. De plus, on constate ici aussi qu'une anomalie dans l'incorporation du bore intervient sur les couches 400 et 450 sccm du multi-couche sans  $H_2$  et entre les couches à 400 et 600 sccm pour l'autre série. Il convient toutefois de relever une différence avec ce qui a pu être observé dans la série en dopage ; si la vitesse de croissance est également divisée par 3 entre les couches à 400 et 1000 sccm, en revanche aucune augmentation abrupte de la concentration de bore n'est visible.

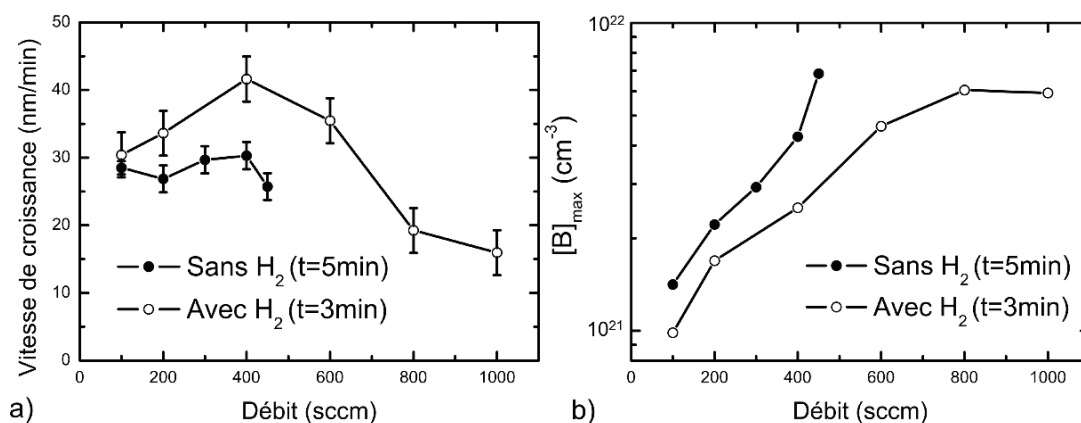


FIGURE 3.28 – a) Évolution des vitesses de croissance b) et de la concentration maximale de bore dans la matrice en fonction du débit.

Les figures 3.29 a) et b) représentent les profils SIMS renormalisés des deux multi-couches. On constate que dans les deux cas, l'augmentation du débit n'a aucune influence sur le régime de transitoire n°2.

#### 3.4.1.4 Influence du plasma d'hydrogène avant la croissance

Comme nous l'avons présenté dans la section 3.2.1, un plasma d'hydrogène de 3 minutes a été effectué avant l'étape de dopage sur certains échantillons. Ce procédé était utilisé de façon routinière lors de la croissance de multi-couches. A cette occasion, nous avons constaté qu'il avait une certaine influence sur les profils de bore et les dynamiques de croissance des couches.

La figure 3.30 rassemble les profils SIMS des couches communes des séries en débit. Elle montre que cette étape de rinçage n'a aucune influence sur le régime n°2 (en violet) mais permet d'aboutir à des couches présentant des interfaces plus abruptes. Dans les cas des couches à 200 et 400 sccm, cette dernière correspond à la limite de détection du SIMS ([134]). On en déduit donc que le régime n°1 du transitoire a été supprimé.

On constate également que, comme l'illustre la figure 3.28, les couches ayant subi un pré-lavage  $H_2$  présentent une concentration en bore inférieure à celles des échantillons élaborés sans plasma  $H_2$  préalable. Enfin, si l'on s'intéresse à la vitesse de croissance, on constate qu'elle est plus grande dans le cas des couches avec plasma  $H_2$ . Rappelons toutefois que les temps de dépôt ne sont pas les mêmes pour les deux séries. Cette observation n'est donc valable que si on

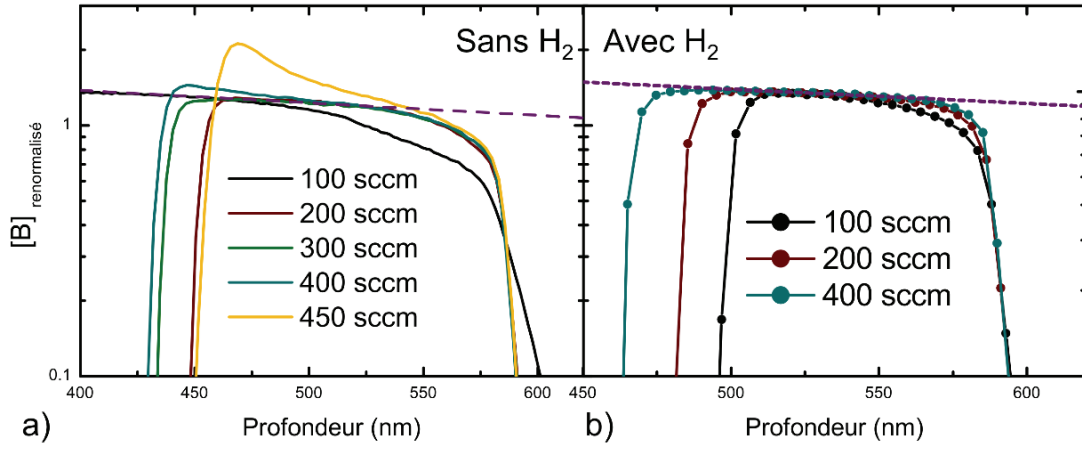


FIGURE 3.29 – Profils SIMS renormalisés des deux multi-couches a) sans et b) avec plasma H<sub>2</sub> de rinçage avant dopage.

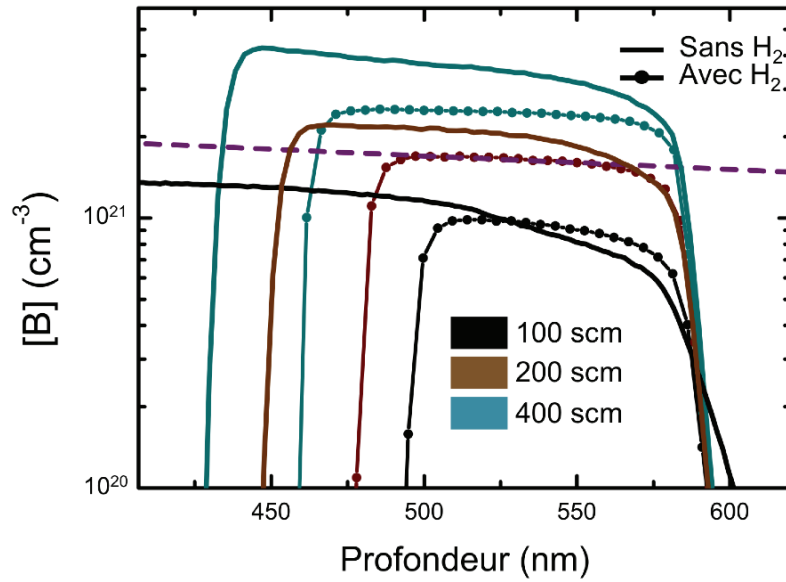


FIGURE 3.30 – Comparaison des couches communes aux deux multi-couches élaborés avec et sans plasma hydrogène.

considère que les vitesses sont constantes durant la croissance.

#### 3.4.1.5 Échantillons élaborés avec la recette "D" (Delta)

Comme nous le disions dans la section 3.2.2.2, la recette de delta-dopage a été élaborée dans le souci d'obtenir des couches fines et suffisamment dopées pour être métalliques. De ce fait, elle représente une piste intéressante pour notre étude. Nous avons donc élaboré deux séries d'échantillons détaillées dans le tableau 3.6 afin d'étudier leur propriétés de transport à plus

basse température.

Nom	B/C (ppm)	Temps de dépôt (min)
0554Ap ++	6000	10
$\beta$ 2154Ap ++	6000	20
$\beta$ 1174Ap ++	7000	25
0374Ap ++	8000	30
0474Ap ++ 4	12000	40

TABEAU 3.6 – Echantillons élaborés en position B avec la recette de delta-dopage.

Le profil SIMS typique des couches élaborées avec la recette "D" et pour un taux de bore de 6000 ppm est présenté figure 3.31 a). On constate que  $[B]$  est de l'ordre de  $1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  c'est à dire au-delà de la concentration critique  $[B]_{TMI}^3$ . La largeur du front de montée est de l'ordre de 10 nm/dec. Toutefois, au delà, la concentration de bore ne se stabilise pas. Elle diminue avec l'épaisseur du film avec une dynamique très proche de celle des couches précédemment discutées. En effet, la droite violette, dont la pente est l'exacte opposée de celles présentées en section 3.21, 3.4.1.2 et 3.4.1.3, permet de modéliser convenablement le profil.

Comme on peut le constater figure 3.31 b), la diminution du dopage avec l'épaisseur se répercute directement sur la concentration de porteurs déduite par ellipsométrie ; l'échantillon élaboré à 6000 ppm pendant 10 minutes est plus dopé que son jumeau à 20 minutes encadré en bleu.

La figure 3.31 b) représente la concentration de porteurs des séries d'échantillons déduites de mesures optiques *ex situ*. On reporte en rouge la valeur de  $[B]_{max}$  des échantillons qui ont été mesurés en SIMS. En b), les vitesses de croissance correspondantes ont été obtenues à partir des mesures optiques *ex situ*. On constate que cette série en dopage présente également une "transition" située entre les échantillons à 8000 et 12000 ppm. Elle se caractérise par une augmentation de la concentration de bore en phase solide et une diminution de la vitesse de croissance. La modélisation optique de l'échantillon à 12000 ppm étant difficile, nous avons affecté d'une barre d'erreur la valeur de la vitesse de dépôt sur la figure 3.31 c).

### 3.4.2 Incorporation du bore

La concentration de dopant mesurée par SIMS est présentée, en échelle log, en fonction du taux de B/C en phase gazeuse dans la figure 3.32. Lorsque le rapport  $(\frac{B}{C})_{sol}$  en phase solide est proportionnel à  $(\frac{B}{C})_{gaz}$ , les points s'alignent donc selon une droite de pente 1. Le taux d'incorporation  $\alpha$  est défini comme le rapport entre la concentration de bore dans le diamant par rapport à celui de la phase gazeuse :

$$\alpha = \frac{(\frac{[B]}{[C]})_{sol}}{(\frac{[B]}{[C]})_{gaz}} \quad (3.11)$$

3. cf. section 4.5 du chapitre 1.

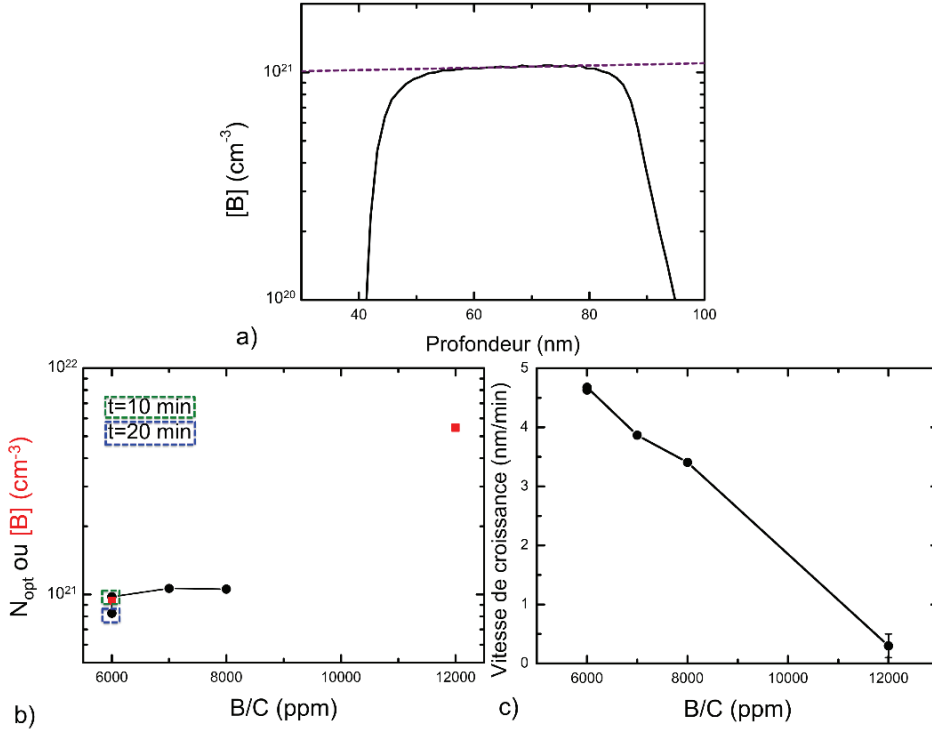


FIGURE 3.31 – Profil SIMS d'une couche élaborée avec la recette "D" à 6000 ppm par G. Chicot [164]. La droite violette correspond à une diminution de  $[B]$  avec une longueur caractéristique de l'ordre de 1900 nm. La largeur du front de montée est de 10 nm/dec. Une étape de gravure a été effectuée après la croissance, qui a permis de réduire le front de "descente" à 2 nm/dec. b) Concentration de porteurs déduite de mesures d'ellipsométrie *ex situ* et  $[B]_{\text{max}}$  des échantillons élaborés avec le recette "Delta". c) Évolution des vitesses de croissance déduites des mesures d'ellipsométrie *ex situ* avec le dopage dans la phase gazeuse.

Les échantillons sont différenciés par leurs couleurs correspondant aux valeurs du débit total des gaz avec lesquelles ils ont été élaborés. Leur forme se rapporte à la concentration de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  utilisée. Notons que les échantillons représentés par des carrés oranges ont la particularité d'avoir été synthétisés en position B à 50 torr (recette "D"). Pour des raisons de clarté, nous n'avons pas représenté les mesures issues des deux multi-couches de la série en débit.

Si on observe les séries d'échantillons présentées, la concentration de bore évolue proportionnellement avec le taux de  $(\text{B/C})_{\text{gaz}}$  jusqu'à  $[B] = 4 \cdot 10^{21}$  (matérialisé par la droite rouge discontinue cf. section 3.4.3.3). Cette valeur correspond à "l'anomalie" dans l'incorporation de dopant, relevée plus avant, et qui est bien visible sur l'ensemble des séries.

Comme observé précédemment, on constate que, pour un même  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , le taux d'incorporation de bore  $\alpha$  augmente avec le débit ; il est de 14 à 400 sccm contre 7 à 100 sccm. L'évolution de  $\alpha$  pour les deux séries en débit est présentée figure 3.32 b). Nous ne disposons pas d'échantillons de  $(\text{B/C})_{\text{gaz}}$  différents pour les autres débits de sorte qu'il nous est impossible de vérifier qu'au-delà de 400 sccm la concentration de bore évolue proportionnellement à  $(\text{B/C})_{\text{gaz}}$ .

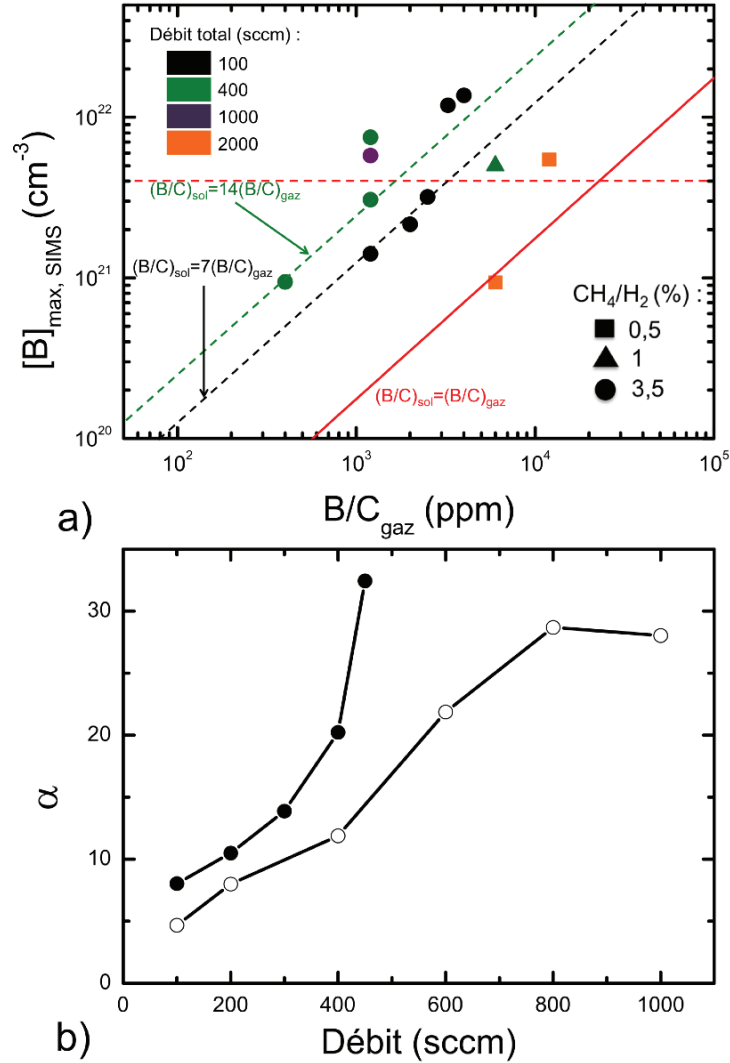


FIGURE 3.32 – a) Concentration du bore en phase solide en fonction de B/C en phase gazeuse pour tous les échantillons de ce travail qui ont été mesurés au SIMS. La droite rouge correspond à un taux d'incorporation de 1 ( $(\frac{B}{C})_{\text{sol}} = (\frac{B}{C})_{\text{gaz}}$ ). b) Evolution du taux d'incorporation de bore en fonction du débit pour les deux multi-couches avec et sans plasma  $\text{H}_2$ .

La recette "D" semble aboutir à un taux d'incorporation plus faible (proche de 1). Ces échantillons sont élaborés en position B avec un débit bien plus élevé que les autres (2000sccm). Or, nous venons de constater que l'incorporation augmentait avec le débit. De même, nous verrons par la suite (section 3.4.4.2) qu'elle est plus importante en position B qu'en position M. Enfin, à taux de méthane et de bore constant, l'augmentation de la pression de travail entraîne un accroissement de  $[B]$  dans le diamant [165]. On peut en déduire que c'est ici le taux de méthane est à l'origine de la plus faible incorporation de bore dans la phase solide. Il semblerait donc qu'à  $(B/C)_{\text{gaz}}$  constant, l'augmentation de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  augmente l'incorporation de bore. De



ce fait, lorsque nous représentons les mêmes données en fonction de  $(B/H)_{\text{gaz}}$  (figure 3.33), les points se rapprochent.

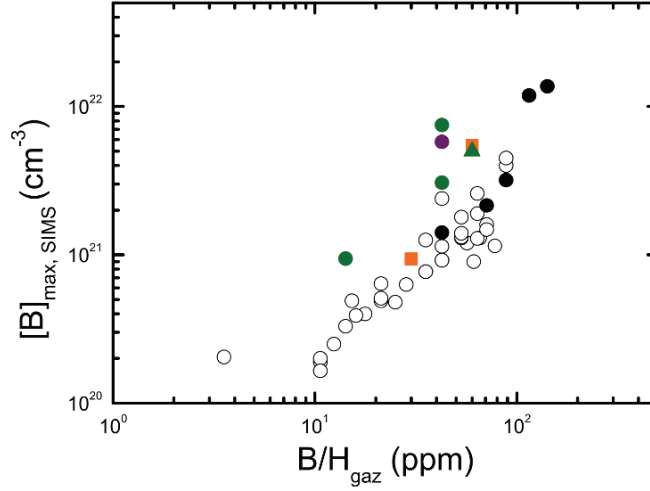


FIGURE 3.33 – Concentration de bore en fonction du taux B/H. Les ronds blancs correspondent aux échantillons présenté par P. Achatz dans sa thèse.

Les mécanismes entrant en jeu dans le cadre de l'incorporation du bore dans le diamant sont encore mal connu et semblent dépendre de nombreux paramètres tel que la pression [165], la position de l'échantillon dans le plasma [134], la densité de puissance micro-onde [166], la température et, comme nous l'avons vu, le débit des gaz et le temps de croissance de la couche étudiée. L'effet de ces derniers peuvent provenir de la chimie dans le plasma (évolution des densités d'espèces borées ou carbonées dans la phase gazeuse) ou en surface de l'échantillon, ou bien être intrinsèque à ce dernier (apparition de nouvelles orientations cristallines en surface, dislocations...).

$\alpha$  est donc fortement dépendant des réacteurs et des conditions de croissance. C'est pourquoi, nous avons ajouté à la figure 3.33 les échantillons présentés dans la thèse de P. Achatz qui ont été élaborés dans le même bâti et des conditions similaires à la série à 100 sccm (en noir). Ces derniers présentent des  $\alpha$  similaires.

Le taux d'incorporation que nous obtenons se situe entre 1 et 14 pour des échantillons ne présentant pas d'anomalie de  $[B]$ . Ces valeurs sont plus élevées que ce que l'on trouve majoritairement dans la littérature. Les deux laboratoires français de Villetaneuse et Saclay présentent des  $\alpha$  se situant entre 0,02 et 0,5 [166] et [165] [167]. Ces valeurs se situent au dessus de l'équipe Japonaise de Tokai [168] [169] (0,02) et dans les mêmes gammes que l'AIST de Tsukuba (0,2-0,6) [170] [171] [172] et l'Université d'état du Michigan [173](0,4). L'équipe du Pr. Kawarada de l'université de Waseda à Tokyo rapporte des taux d'incorporation par du TMB équivalents aux nôtres, dans les orientations (100) dans le même type de réacteur ( $\alpha = 1 - 8$ ) [133] [68]. Sumitomo Electric Industries, enfin, parvient à atteindre des taux d'incorporation situés entre 6 et 10 [174].

Si nous ne pouvons en tirer aucune conclusion, ces comparaisons nous permettent de nous situer par rapport aux différentes équipes impliquées dans la croissance de diamant monocristallin dopé au bore.

### **3.4.3 Caractérisation des échantillons très lourdement dopés**

#### **3.4.3.1 Motivations**

Sur certains de nos échantillons, nous avons mis en évidence la présence d'une "transition" caractérisée par une diminution de la vitesse de croissance coïncidant avec une augmentation de la concentration de bore en phase solide.

Plusieurs études rapportent une altération de la qualité cristalline pour de forts taux de dopages. Sur du diamant polycristallin [163], [175], [176] et plus rarement du diamant monocristallin d'orientation (100) [163], [177], et (111) [175]. Si nous nous concentrons sur le cas du diamant monocristallin, ces publications décrivent une diminution de la vitesse de croissance du diamant, une altération de la cristallinité, et l'apparition de phase graphitiques  $sp^2$  dans le matériau. Plusieurs hypothèses sont émises par les différents auteurs pour expliquer ces observations :

- Gheeraert et al. [163] avancent une origine due à une modification de la chimie du plasma. Ceci du fait principalement de l'occurrence de la transition pour différents [B] dans la matrice selon les études reportées. L'augmentation du bore en phase gazeuse aurait pour effet de réduire le taux de  $H/H_2$  et ainsi de réduire la gravure des phase  $sp^2$  et créer des zones graphitiques.
- Tokuda et al. [170] attribuent la détérioration de la surface des échantillons à la transition d'un processus de croissance de type "step flow" (ou "déplacement de marches") vers un processus de croissance tri-dimensionnelle du fait de la concentration trop importante de bore. En outre, ils expliquent la diminution de la vitesse de croissance par une modification de la chimie du plasma.
- Une ségrégation de phase du bore dans la matrice. Ghodbane et al. [175] obtiennent en effet une concentration de bore critique commune ( $2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) au diamant mono et polycristallin.

Pour mieux étudier ce phénomène, nous avons effectué quelques caractérisations sur certains de nos échantillons pour lesquels cette transition est soupçonnée.

#### **3.4.3.2 Morphologie de surface**

L'observation au MEB de la surface de ces échantillons nous a permis de mettre en évidence deux type de structurations révélateurs d'une détérioration du diamant. Elles sont présentées figure 3.34. A titre de comparaison, nous avons ajouté le cliché a) représentant la surface d'une couche de diamant dopé située en dessous de cette "transition".

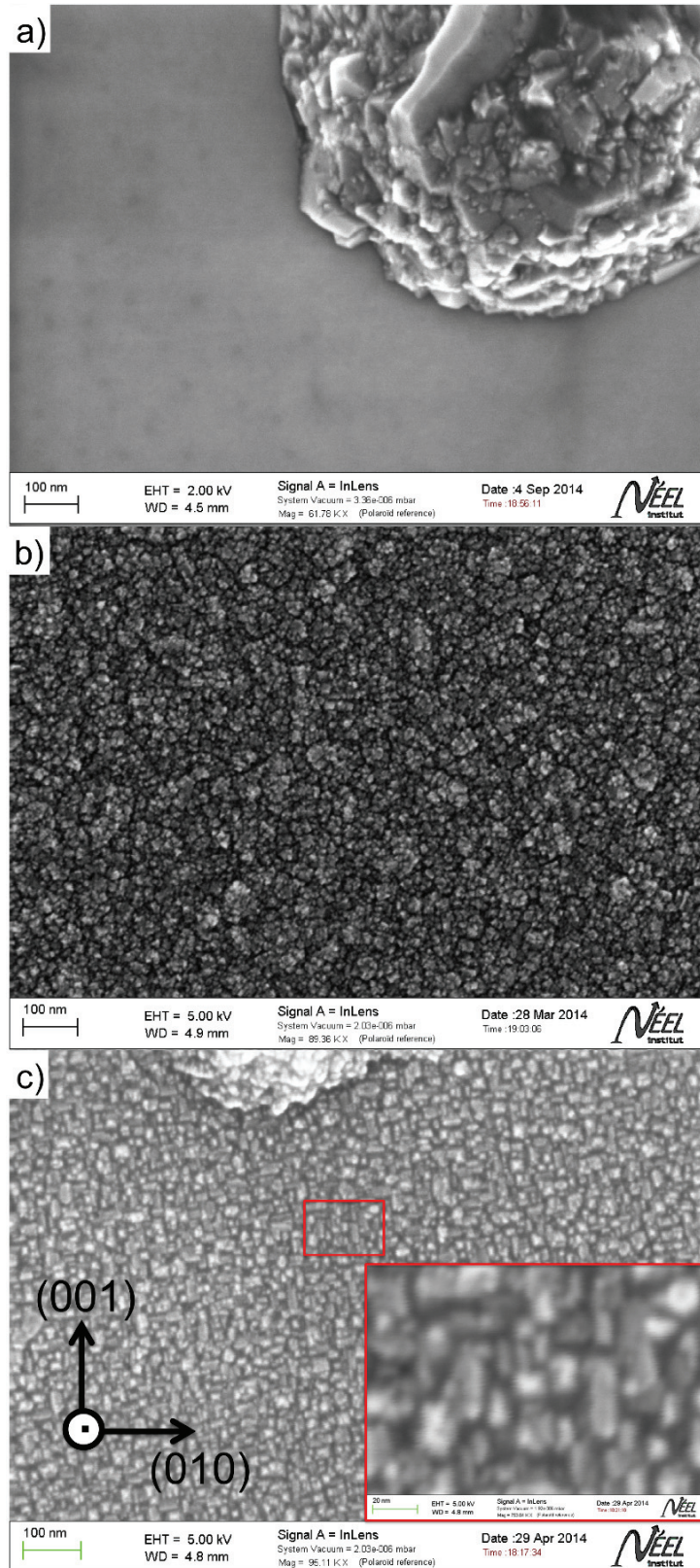


FIGURE 3.34 – Clichés MEB des trois types de surfaces observées a) Surface lisse. Afin de mettre au point, le cliché a été pris à proximité d'une cristallite non-épitaxiée. b) Surface de type "chou-fleur" et c) "Surface texturée en (100)".

- Surface de type "Chou-fleur". Ici, le diamant ne paraît plus monocristallin. Cette morphologie se caractérise par des amas de cristallites dont la taille s'échelonne entre 10 et 20 nm. Cet aspect est caractéristique d'une croissance granulaire du fait d'un fort taux de nucléation secondaire et s'accompagne d'une grande quantité de joints de grains où le carbone est hybridé  $sp^2$ . Ce type de surface rappelle celle du diamant ultrananocristallin qui est obtenu pour de très forts taux de méthane en phase gazeuse [175], [176].
- Surface présentant une "texturation (100)". Ici, la surface présente des structures rectangulaires dont la taille moyenne se situe entre 10 et 40 nm. Ces "îlots" de diamant présentent des faces préférentielles d'orientation (100) orientés selon les axes (001) et (010). En comparaison avec le cliché b), on ne distingue pas clairement de zone graphitique et le diamant semble mieux cristallisé.

Les surfaces texturées (100) n'ont été observées que sur les échantillons élaborés avec la recette "D" dans les positions I et B. Ce type de morphologie n'a à notre connaissance jamais été rapporté pour une homoépitaxie de diamant monocristallin. Cependant, son aspect est similaire à ce qui peut être observé dans lors d'épitaxies de diamant sur Silicium [178] ou Iridium [179], [180].

La surface "Chou-fleur", quant à elle, s'observe sur des échantillons élaborés en M ainsi que sur l'un des échantillons de type "Delta" élaboré en I.

### 3.4.3.3 Existence d'une concentration critique de bore dans la phase solide

L'ensemble des données dont nous disposons sur les multi-couches présentés en 3.4.1.2 et 3.4.1.3, ainsi que sur les échantillons détaillés dans le tableau 3.7, est résumé figure 3.35. Les multi-couches sont présentées en a). Les symboles ouverts correspondent aux couches élaborées avec un plasma  $H_2$  préalable. Les carrés représentent les échantillons pour lesquels une anomalie de [B] est observée sur le profil SIMS tandis que l'étoile symbolise les couches pour lesquelles elle a déjà eu lieu dans une sous-couche antérieure. Les échantillons sont présentés en b). Chaque couleur correspond à des conditions de croissance différentes qui sont détaillées dans le tableau 3.7. Le type de morphologie de surface observé au MEB est symbolisé par un triangle dans le cas d'une "texturation (100)" et par une étoile dans le cas de structures "Chou-fleur".

La figure c) représente les profils SIMS correspondant aux couches des multi-couches pour lesquelles une "anomalie dans l'incorporation du bore" est observée.

L'ensemble de ces données nous montre que lors de la "transition",

- la réduction de la vitesse de croissance conjointe à l'augmentation du bore en phase gazeuse est observée sur les multi-couches comme sur les échantillons élaborés individuellement, i.e. sans "effet mémoire".
- Une altération de la morphologie de surface; de type "Chou-fleur" pour les échantillons élaborés avec 3.5% de méthane et une "texturation (100)" pour la série des "Delta" élaborée en position B.
- Cette "transition" intervient pour une concentration critique de bore  $[B]_C$  en phase solide que l'on estime à  $4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Dans la suite de ce manuscrit, nous appellerons "transition morphologique" la transition caractérisée par l'ensemble des observations que nous venons de décrire.

---

4. A l'exception de 19A1Ap++ en noir, toutes les mesures SIMS ont été effectuées sur les échantillons méso-

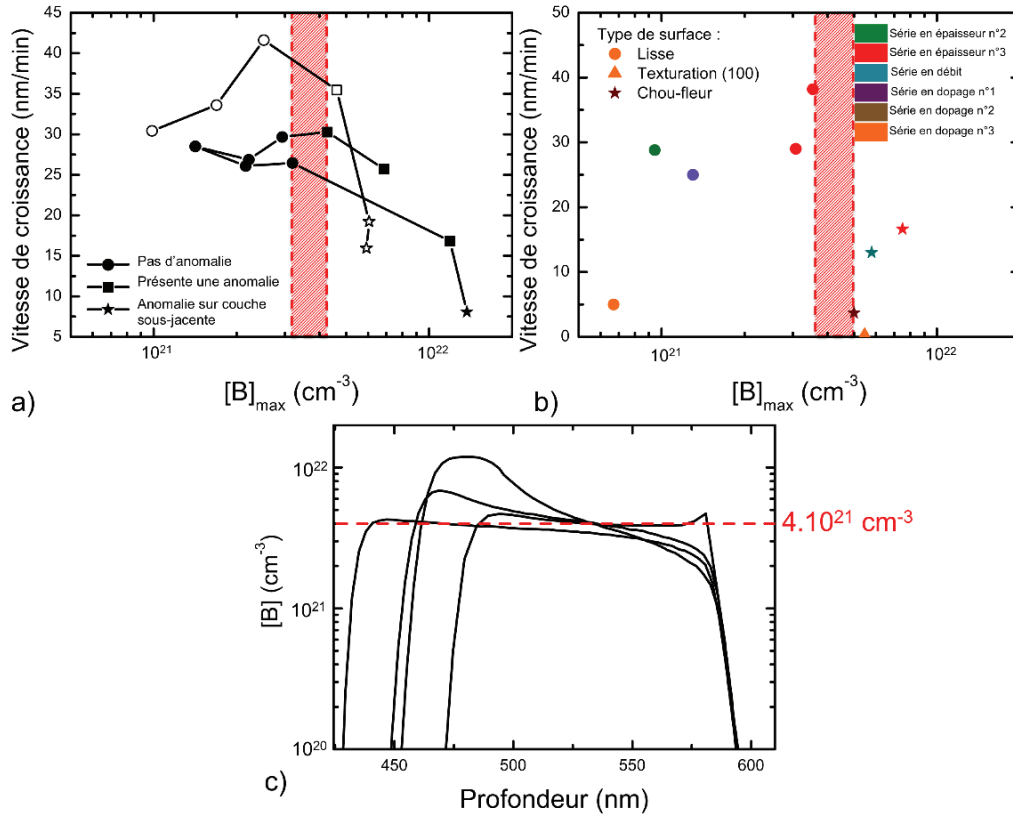


FIGURE 3.35 – a) Vitesse de croissance en fonction de la concentration de bore maximale des multi-couches présentées dans les sections 3.4.1.2 et 3.4.1.3. Les carrés correspondent aux couches pour lesquelles une anomalie dans la concentration de bore a été observée. Les étoiles représentent les couches pour lesquelles une anomalie a été observée sur une couche sous-jacente et caractérisée par un plateau de  $[B]$  et des interfaces très abruptes. b) Vitesse de croissance optique en fonction de la  $[B]_{max}$  déduite du SIMS<sup>4</sup>. La zone hachurée en rouge représente la fenêtre de dopage pour laquelle la surface se détériore. c) Multi-couche ; profils SIMS des couches présentant une anomalie de  $[B]$ .

Ajoutons qu'une étude *a posteriori* des profils SIMS de certains échantillons du corpus de thèse de P. Achatz montre une anomalie dans l'incorporation de bore dans le diamant au delà de 4.10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>, similaire à celle que nous observons.

#### 3.4.3.4 Caractérisation structurale des échantillons

Quelques échantillons élaborés avec un débit de 400 sccm ont pu être étudiés par E. Bustarret en spectroscopie Raman et sont présentés figure 3.36. D'un point de vue morphologique, seul l'échantillon synthétisé avec un taux de bore de 1200 ppm présente une surface de type "Chou-fleur".

structurés, donc ayant subi une petite gravure O<sub>2</sub>. Pour cette raison, les vitesses reportées ont été estimées par des mesures optiques.



On observe plusieurs raies ;

- **Raie à  $1332\text{ cm}^{-1}$ .** C'est la raie principale du diamant qui correspond au phonon du centre de zone de Brillouin. Visible sur tous les spectres, elle est très intense et est associée au *substrat* et non à la couche dopée. Elle devient en effet asymétrique lorsque le diamant est dopé au delà de  $10^{20}\text{ cm}^{-3}$  du fait de l'effet Fano (interférence quantique entre le continuum de niveaux électroniques et le niveau discret impliquant les phonons de centre de zone [181]) et se déplace vers les basses fréquences lorsque le dopage augmente [182], [183]. Cette raie se retrouve aux alentours de  $1295\text{ cm}^{-1}$  pour la couche dopée à 1200 ppm et vers  $1300\text{ cm}^{-1}$  à 900 ppm. Pour l'échantillon le moins dopé, elle n'est pas suffisamment décalée pour être dissociée de la raie de premier ordre du substrat mais se discerne dans son épaulement.
- **Raie initialement à  $1240\text{ cm}^{-1}$ .** Cette raie est associée au bore dans la couche. Elle se décale vers les bas nombres d'onde avec le dopage, et son intensité augmente avec la concentration de bore [184]. Dans notre cas, elle se situe à  $1230\text{ cm}^{-1}$  pour le plus faible dopage et se décale jusqu'à  $1215\text{ cm}^{-1}$  à 1200 ppm.
- **Raie à  $1530\text{ cm}^{-1}$ .** Elle est associée à la présence de liaisons  $\text{sp}^2$  [185]. Cette raie, très large, n'est visible que pour la couche à 1200 ppm.

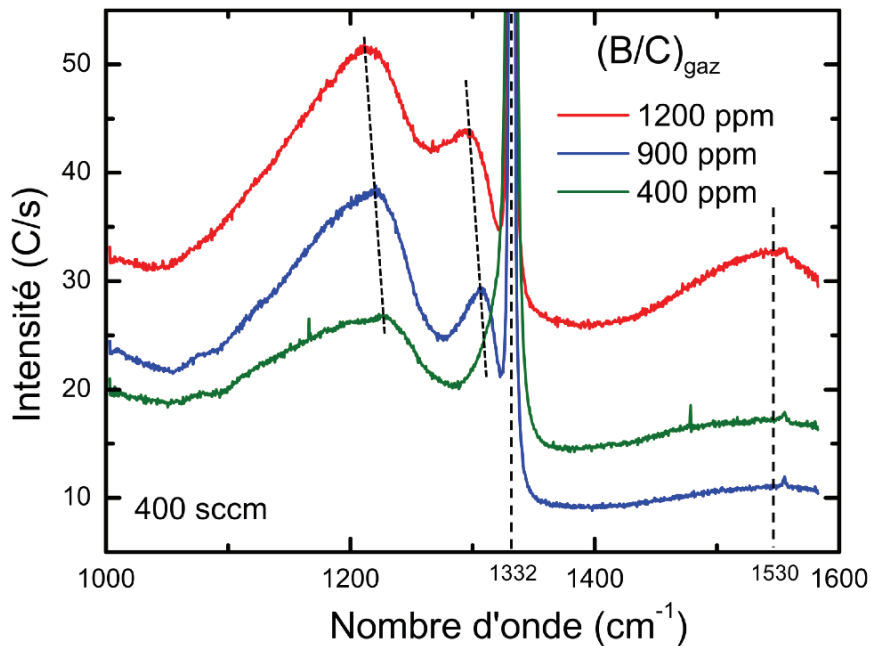


FIGURE 3.36 – Spectres Raman enregistrés sur 3 échantillons élaborés avec un débit de 400 sccm et pour divers taux de bore en phase gazeuse. La longueur d'excitation est de 514,5 nm.

L'information importante que nous apporte cette caractérisation par spectroscopie Raman est l'apparition d'une raie caractéristique d'une hybridation  $\text{sp}^2$  pour l'échantillon le plus dopé que nous situons au delà de la transition morphologique. Cette observation est bien cohérente

avec les clichés MEB et en accord avec l'hypothèse d'une détérioration de la structure cristalline qui s'accompagne donc d'une apparition de zones graphitiques (joints de grains par exemple).

### 3.4.3.5 Bilan et discussion

Comme nous venons de le montrer, l'ensemble des croissances effectuées au cours de cette thèse pour des concentrations supérieures à la concentration critique de bore en phase solide que nous avons estimé à  $[B]_C = 4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  présentent une "transition morphologique". Cette observation tend à appuyer l'hypothèse d'une ségrégation de phase du bore dans le diamant. En particulier, le fait qu'elle ait été communément observée sur les séries de variation du taux de bore et de débit semble écarter l'hypothèse d'un phénomène dépendant principalement de la chimie du plasma, cette dernière étant vraisemblablement différente dans ces deux cas : pour la série en débit, si les taux  $B/C$  et  $CH_4/H_2$  sont fixés, aucune diminution de  $H_2/H$  ne devrait être observée. Notons toutefois que si cette chimie de plasma ne semble pas être la cause directe de la transition il est possible qu'elle ait un effet qui pourrait notamment expliquer les différences que nous avons relevées entre les deux multi-couches des sections 3.4.1.2 et 3.4.1.3.

Une limite maximum de dopage ayant des effets similaires est située aux alentours de  $2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pour les échantillons d'orientation (111) élaborés par Ghodbane et al. avec un taux de méthane de 0,3% [186]. Gheeraert et al. [163] observent quant à eux une diminution de la vitesse de croissance conjointe à l'apparition d'une phase polycristalline entre 0,8 et  $1,6.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pour une orientation (100) et un  $CH_4/H_2$  de 4%. Dans les deux cas, du diborane est utilisé comme précurseur. Ces valeurs sont proches de celles que nous avons obtenues. Rapellons toutefois que l'équipe de Kawarada au Japon rapporte l'élaboration de couches d'orientation (111) présentant une concentration de bore de l'ordre de  $8,5.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et pour lesquelles aucune altération de la qualité cristalline n'est constatée. Des concentrations équivalentes ont également été atteintes par la même équipe pour des couches (100). Dans ce cas, une augmentation importante de la rugosité a été relevée [133].

Les caractérisations Raman nous ont permis de montrer qu'aux alentours de  $[B]_C$  le diamant déposé présentait une altération de sa structure cristalline et l'apparition de phase de carbone amorphe. Ceci a été confirmé par des observations MEB de la surface qui présente, dans la majorité des cas, une texturation de type "Chou-fleur".

Une seconde structuration de surface présentant une texturation d'orientation (100) a été observée sur les échantillons élaborés avec la recette "D" en I et B (voir tableau 3.7). Cette texturation n'est donc pas dépendante de la position de l'échantillon dans le plasma mais pourrait être expliquée par le faible taux de méthane  $CH_4/H_2$ . La figure 3.37 représente des clichés MEB de plots de diamant cylindriques sur lesquels une reprise d'épitaxie a été effectuée selon les deux recettes. On constate que la cristallinité des couches élaborées à 0,5% est de meilleure qualité que celles des couches élaborées à 3,5%. Plusieurs études reportent en effet une détérioration de la structure cristalline du diamant avec l'augmentation du taux de méthane. De plus, la structuration "Chou-fleur", observée à 3,5% semble résulter de nombreuses nucléations secondaires favorisées justement par les forts taux de  $CH_4/H_2$  [187].

Notons enfin que certains échantillons élaborés au sein de l'équipe avec les recettes "A" et

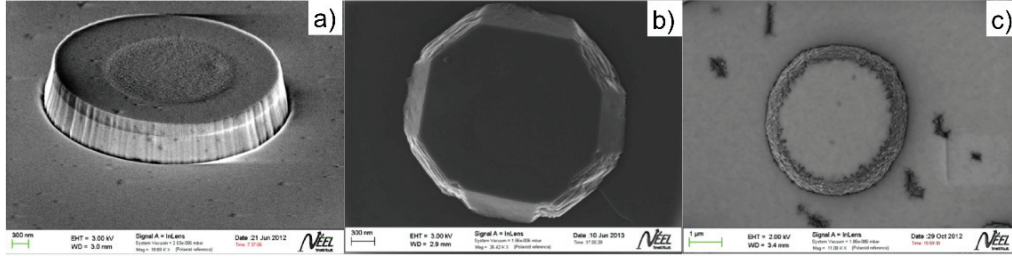


FIGURE 3.37 – a) Plots cylindriques mesa-structurés sur substrat de diamant orienté (100) [134]. b) Reprise d'épitaxie de diamant à  $CH_4/H_2 = 0,5\%$ . Des faces d'orientation (011) et (201) apparaissent. Pour plus de détails, voir [134]. c) Reprise d'épitaxie à  $3,5\%$ . Ici le cristal est de moins bonne qualité. Notons que dans les deux cas, les dopages sont similaires : entre  $1$  et  $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

"D" pour des  $[B]$  variables ont été observés en TEM par l'équipe de D. Araujo à Cadiz [188]. Leur étude rapporte la présence importante de dislocations (au delà de  $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , la limite maximum de distinction) pour les deux types de croissance. Cela pour des valeurs respectives de concentrations situées entre  $1,3$  et  $4,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  en position M et  $2,8$  à  $3,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  en B.

### 3.4.4 Homogénéité du dopage de nos couches épitaxiées

#### 3.4.4.1 Homogénéité du dopage dans le plan

Les résultats de l'étude MEB des échantillons de la série en dopage en B, détaillés dans le tableau 3.7, montrent que, dans cette position au moins, le dopage de nos échantillons n'est pas homogène dans le plan. On constate en effet que l'échantillon 0374Ap++ présente une texturation (100) sur les coins et les bords tandis qu'à plus forts dopages (12000ppm), cette structuration est observée sur l'ensemble de la surface. Cela signifie que l'incorporation de bore est plus importante en périphérie de l'échantillon et donc de la boule plasma. Cette inhomogénéité a déjà été observée par C. Hébert [176] et A. Fiori [134] durant leur travaux. Ce dernier compare l'incorporation de dopant en fonction de la position de l'échantillon durant la croissance et montre que  $[B]_M < [B]_I < [B]_B$ . Il explique ce phénomène par une augmentation du rapport des espèces  $[BH]/[CH_3]$  à mesure que l'on s'éloigne du centre de la boule de plasma.

Nous avons également pu constater cette inhomogénéité spatiale par le biais de mesures SIMS. Nous verrons dans le chapitre suivant qu'elle est également observable par des mesures de transport.

#### 3.4.4.2 Homogénéité du dopage suivant l'épaisseur

Par le biais d'investigations optiques associées à des mesures SIMS, nous avons montré dans la section 3.4 que nos échantillons ne sont pas dopés de façon homogènes selon l'axe de croissance du fait d'un transitoire dans l'incorporation du bore. Ce dernier se caractérise par une augmentation du dopage avec l'épaisseur des couches synthétisées en position M (avec  $CH_4/H_2 = 3,54\%$  et une diminution dans les cas des échantillons élaborés en B avec  $CH_4/H_2 = 0,5\%$ . Deux régimes ont été identifiés.



- Le régime n°1 n'a été observé que sur les échantillons élaborés en M et se caractérise par une augmentation du bore sur une longueur caractéristique  $l$  de l'ordre de 120 nm. Nous avons vu qu'il disparaissait rapidement lorsque le débit ou le taux de B/C en phase gazeuse était augmenté, ou lorsqu'un plasma d'hydrogène était ajouté avant croissance.
- Le régime n°2 se caractérise par une augmentation bien plus faible  $l \simeq 2000$  nm. Les échantillons élaborés avec la recette "D" en B présentent une diminution de l'incorporation de bore avec l'épaisseur qui semble du même ordre de grandeur. Une plus grande statistique de profils SIMS est toutefois nécessaire pour confirmer cette observation. Aucun des paramètres que nous avons fait varier ne nous a permis de supprimer ce régime.

L'origine de ces différents régimes peut être multiple ; dynamique au sein du réacteur et/ou du plasma (stabilisation des paramètres de croissance, temps d'arrivée des gaz, diffusion ou activation des espèces gazeuses...) ou bien être intrinsèque au matériau (dislocations, apparition de nouvelles orientations cristallines sur la surface durant la croissance...). Il est en principe possible de dissocier ces deux influences en normalisant l'ensemble des profils SIMS par les vitesses de dépôt respectives de chaque couche afin de déduire le temps caractéristique de ces régimes. Toutefois, nous ne disposons que d'un faible échantillonnage de profils SIMS et la gamme des vitesses de croissances exploitée reste très restreinte pour les échantillons n'ayant pas présenté de transition morphologique (entre 25 et 30 nm/min).

**Régime n°1 :** Nous avons vu que ce régime disparaissait totalement dans le cas où un plasma d' $H_2$  était appliqué avant la croissance de la couche dopée mais aussi qu'il diminuait avec le débit. Nous pouvons donc supposer que l'origine du régime n°1 provient de la dynamique d'arrivée des gaz. En effet, dans le cas où aucun plasma de rinçage  $H_2$  n'est appliqué, la composition du plasma lors du changement des conditions de croissance "NID"/"DOP", passe d'un mélange gazeux de "NID" à 1% de  $CH_4/H_2$  à un mélange "DOP" constitué de 3,5% de méthane. La vitesse de croissance est largement dépendante de la concentration de méthane. Durant le laps de temps correspondant à la stabilisation des espèces borées en surface, nous pouvons supposer que la couche continue à croître avec une vitesse d'environ 15 nm/min (vitesse à 1%). Le temps de diffusion des espèces borées étant plus grand que celui des espèces carbonées, le diborane met plus de temps que le méthane pour parvenir à l'échantillon et se stabiliser. Ceci augmente d'autant la vitesse de croissance de la couche qui, durant ce même temps, passe d'une croissance de 15 à environ 30 nm/min (passage de 1% à 3,5% de méthane). Dans le cas où un plasma d' $H_2$  est effectué avant croissance de la couche dopée, l'effet se trouve diminué puisque la couche ne croît pas, ou très peu, durant la stabilisation du plasma "DOP".

**Régime n°2 :** A notre connaissance, une seule publication rapporte l'augmentation de la concentration de bore avec l'épaisseur de couches monoépitaxiées. Dans le but d'étudier l'évolution de la température critique supraconductrice en fonction de l'épaisseur, Kitagoh et al.[133], de l'université de Waseda à Tokyo, ont synthétisé, dans leur réacteur de type NIRIM, deux séries de couches dopées d'orientation (100) et (111) avec  $CH_4/H_2 = 3\%$  et B/C=6000 ppm.

Les concentrations de bore mesurées par SIMS pour chaque couche sont reportées figure 3.38. Nous y avons ajouté les points correspondant à notre série en épaisseur n°1 et déjà présentés en section 3.4.1.1.

Contrairement à ce que nous indique le profil SIMS de l'échantillon 19A1Ap++ (20 min), on constate que la concentration de leurs échantillons continue d'augmenter sans présenter le moindre plateau. Toutefois, nous ne disposons d'aucune données concernant un échantillon

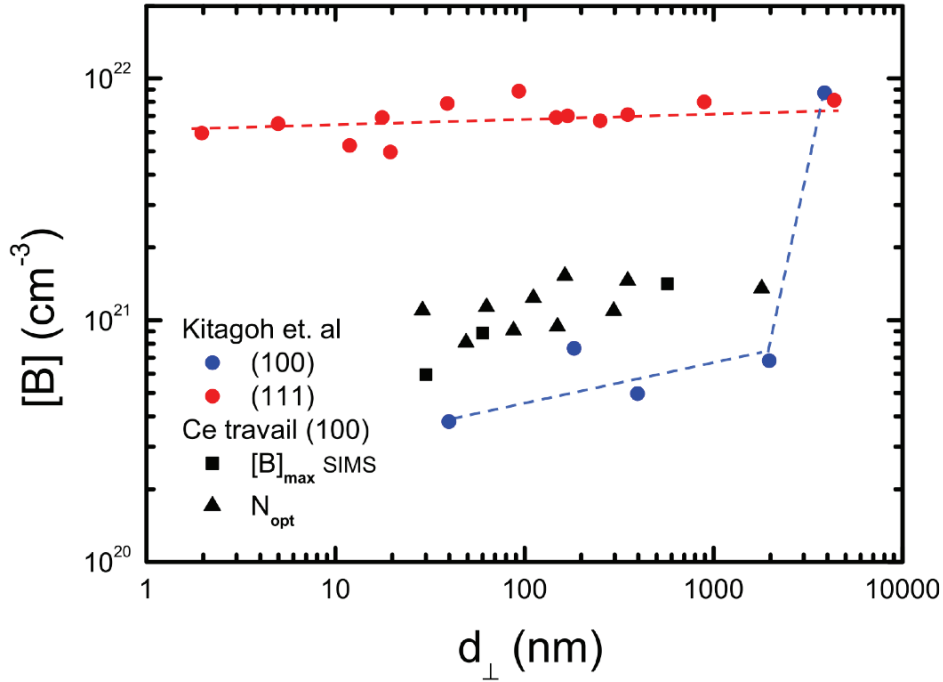


FIGURE 3.38 – Concentration volumique de bore en fonction de l'épaisseur du film pour les orientations cristallines (111) (rouge) et (100) bleu (de [133]). En noir, échantillons de la série en épaisseur n°1 présentés section 3.4.1.1. Les carrés correspondent aux concentrations maximales déduites des profils SIMS de la figure 3.21, et les triangles aux mesures optiques présentées figure 3.22.

d'épaisseur supérieur à  $2 \mu\text{m}$  qui nous permette de vérifier si le plateau observé persiste à plus forte épaisseur.

Kitagoh. et al attribuent l'augmentation observée sur la série (100) à l'apparition en surface de facettes d'orientation (111) au cours de la croissance. Ceci permettrait d'expliquer la variation de rugosité qu'ils observent entre les échantillons fins ( $R_a=1\text{-}2 \text{ nm}$ ) et l'échantillon de  $4 \mu\text{m}$  ( $R_a=80 \text{ nm}$ ), ainsi que le fait que la concentration de bore mesurée sur l'échantillon le plus épais soit de même que celle des couches d'orientation (111).

L'observation MEB de la surface de nos échantillons épais nous a permis de détecter la présence de cristallites non épitaxiées situées parfois sur des dislocations vis, mais aucune face d'orientation (111). De plus, le facettage de la surface lors de la croissance devrait, dans le cas d'une couche orientée (111), aboutir à une diminution de la concentration de dopant avec l'épaisseur (l'incorporation de dopant est maximale selon (111)). Or, les mesures rapportées par Kitagoh et al. semblent indiquer une augmentation de  $[B]$  plus importante encore que pour la série (100), et pour laquelle aucune explication n'est fournie.

Compte tenu de nos résultats, nous pouvons attribuer l'augmentation soudaine de la concentration de bore (au delà de  $1.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) mesurée dans la série (100) à une détérioration de la structure du diamant équivalente à celle que nous observons aux alentours de  $4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Toutefois, aucun profil SIMS n'est fourni pour cette orientation, qui pourrait nous permettre

une comparaison plus poussée avec nos échantillons.

Cette publication présente également deux clichés TEM effectués pour chaque orientation cristalline. Ces derniers montrent que des dislocations sont présentes dès les premiers nanomètres pour les échantillons (100), tandis qu'elles apparaissent au-delà de 300 nm d'épaisseur pour l'orientation (111). Les dislocations sont connues pour être des zones favorisant l'incorporation de bore [189]. Une augmentation du nombre de dislocations avec l'épaisseur pourrait donc expliquer les transitoires observés, mais elle n'est pas satisfaisante, dans la mesure où l'augmentation du bore est déjà visible sur la série (111) pour des épaisseurs inférieures à 300 nm.

Nous ne pouvons pas confirmer le fait que les deux transitoires observés en M ([B] croissant) et sur les couches de type "Delta" en B ([B] décroissant) soient de la même origine. Toutefois, l'évolution de la morphologie de surface observée sur les échantillons élaborés avec la recette "D" en I (série en épaisseur (I)) semble indiquer que l'incorporation de bore augmente avec le temps contrairement aux couches similaires élaborées en B. Il semble donc que le transitoire ne soit pas dépendant de la concentration de méthane ou de la pression mais plutôt de la position de l'échantillon dans la boule de plasma.

### 3.4.5 Tableau récapitulatif des échantillons

Nous disposons d'un ensemble constitué d'une quarantaine d'échantillons élaborés dans les positions M, I et B et détaillés dans le tableau 3.7. Cet ensemble se compose de 5 séries en épaisseur élaborées en M, I et B ainsi que 3 séries en dopage et une série en débit. La série en épaisseur à 400 sccm de débit et B/C=1200 ppm se situe à la limite de  $[B]_C$ . Du fait du transitoire dans l'incorporation du bore, les échantillons les plus épais présentent donc une transition morphologique.

TABLEAU 3.7 – Tableau récapitulatif des échantillons

Nom	Position	NID n°	Plasma H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> %	Débit (sccm)	B/C (ppm)	Temps de croissance (min)	Morphologie de surface
<b>Série en épaisseur n°1</b>								
24A1Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	0	lisse
β053Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	0,5	lisse
2512Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	1	lisse
α0534Ap++	M	1	oui	3,54	100	1200	1,9	lisse
α26A2Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	1,5	lisse
25A1Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	2	lisse
2412Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	3	lisse
β26A2Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	3,666	lisse
29A2Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	4,333	lisse
β21A1Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	5	lisse
α21A1Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	10	lisse
2712Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	10	lisse
19A1Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	20	lisse
18B1Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	60	lisse
<b>Série en épaisseur n°2</b>								
α2154Ap++	M	2	non	3,54	400	400	2,5	lisse
γ1144Ap++	M	2	non	3,54	400	400	5	lisse
α2134Ap++	M	2	oui	3,54	400	400	10	lisse
β1144Ap++	M	2	non	3,54	400	400	20	lisse
2764Ap++	M	2	non	3,54	400	400	40	lisse
<b>Série en épaisseur n°3</b>								
β03B3Ap++	M	2	non	3,54	400	1200	0,25	lisse
α03B3Ap++	M	2	non	3,54	400	1200	0,5	lisse
1574Ap++	M	2	oui	3,54	400	1200	0,5	lisse
1354Ap++	M	2	oui	3,54	400	1200	1	lisse
β2134Ap++	M	2	non	3,54	400	1200	1	lisse
γ03B3Ap++	M	2	oui	3,54	400	1200	2	lisse
α05B3Ap++	M	2	non	3,54	400	1200		Chou-fleur
2634Ap++	M	2	non	3,54	400	1200	20	Chou-fleur
<b>Série en dopage n°1</b>								
19A1Ap++	M	1	non	3,54	100	1200	20	lisse
α25A2Ap++	M	1	non	3,54	100	1500	1	lisse
β25A2Ap++	M	1	non	3,54	100	1800	1	lisse
0174Ap++	M	2	non	3,54	100	2000	12	lisse
0274Ap++	M	2	non	3,54	100	2500	12,7	lisse
α1174Ap++	M	2	non	3,54	100	3250	15	Chou-fleur
1074Ap++	M	2	non	3,54	100	4000	12	Chou-fleur
<b>Série en dopage n°2</b>								

Suite page suivante...

TABLEAU 3.7 – suite

Nom	Position	NID n°	Plasma H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> %	Débit (sccm)	B/C (ppm)	Temps de croissance (min)	Morphologie de surface
$\alpha 2134Ap++$	M	2	non	3,54	400	400	10	lisse
$\alpha 3064Ap++$	M	2	non	3,54	400	600	10	lisse
$\beta 3064Ap++$	M	2	non	3,54	400	800	10	lisse
$0634Ap++$	M	2	non	3,54	400	900	10	lisse
<b>Série en dopage n°3</b>								
$\beta 2274Ap++$	M	2	oui	1	400	6000	8,5	Chou-fleur
$\alpha 2274Ap++$	M	2	oui	1	400	7000	8,5	Chou-fleur
<b>Série en débit</b>								
$1941Ap++$	M	1	non	3,54	100	1200	20	lisse
$0848Ap++$	M	2	non	3,54	200	1200	10	lisse
$2944Ap++$	M	2	oui	3,54	300	1200		lisse
$2634Ap++$	M	2	non	3,54	400	1200	20	Chou-fleur
$2724Ap++$	M	2	non	3,54	450	1200	20	Chou-fleur
$06B3Ap++$	M	2	oui	3,54	500	1200	20	Chou-fleur
$\alpha 04B3Ap++$	M	2	oui	3,54	600	1200	21	Chou-fleur
$\beta 04B3Ap++$	M	2	oui	3,54	800	1200	21	Chou-fleur
$\alpha 1843Ap++$	M	2	oui	3,54	1000	1200	18,85	Chou-fleur
$2824Ap++$	M	2	oui	3,54	1300	1200		Choux-Fleur
<b>Recette "Delta"</b>								
<b>Série en épaisseur (I)</b>								
$0663Ap++$	I	1	non	0,5	2000	6000	60	Chou-fleur
$1622Ap++$	I	2	non	0,5	2000	6000	16,5	Texturation (100)
$26A1Ap++$	I	2	non	0,5	2000	6000	4	Lisse
<b>Série en épaisseur (B)</b>								
$\beta 2154Ap++$	B	2	oui	0,5	2000	6000	20	Lisse
$0554Ap++$	B	2	oui	0,5	2000	6000	10	Lisse
<b>Série en dopage n°4 (B)</b>								
$\beta 2154Ap++$	B	2	oui	0,5	2000	6000	20	Lisse
$\beta 1174Ap++$	B	2	oui	0,5	2000	7000	50	Lisse
$0374Ap++$	B	2	oui	0,5	2000	8000	33	Text. (100) coins et bords, centre lisse
$0474Ap++$	B	2	oui	0,5	2000	12000	20	Texturation (100)
<b>Multi-couches</b>								
<b>Multi-couche n°1</b>								
#1	M	1	non	3,5	100	1200	1	
#2	M	1	non	3,5	100	1200	2	
<b>Multi-couche n°2</b>								
#1	M	2	non	3,5	100	2000	7	
#2	M	2	non	3,5	100	2500	7	
#3	M	2	non	3,5	100	3250	7	
#4	M	2	non	3,5	100	4000	7	

Suite page suivante...

TABLEAU 3.7 – suite

Nom	Position	NID n°	Plasma H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> %	Débit (sccm)	B/C (ppm)	Temps de croissance (min)	Morphologie de surface
Multi-couche n°3								
#1	M	2	non	3,5	200	1200	5	
#2	M	2	non	3,5	300	1200	5	
#3	M	2	non	3,5	400	1200	5	
#4	M	2	non	3,5	450	1200	5	
Multi-couche n°4								
#1	M	2	oui	3,5	100	1200	3	
#2	M	2	oui	3,5	200	1200	3	
#3	M	2	oui	3,5	400	1200	3	
#4	M	2	oui	3,5	600	1200	3	
#1	M	2	oui	3,5	800	1200	3	
#1	M	2	oui	3,5	1000	1200	3	

### 3.4.6 Bilan

Cette partie nous a permis de détailler les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les conditions de croissance des échantillons du corpus d'étude.

Nous sommes partis de deux recettes pré-existantes au sein de l'équipe. La première, avait déjà été utilisée pour la synthèse de couches épaisses de diamant supraconducteur qui ont été caractérisées en transport. Les couches "Delta-dopées", élaborées avec la seconde recette, n'avait en revanche jamais été mesurées à très basse température ( $T < 5K$ ). La croissance de deux séries en épaisseur, associée aux mesures SIMS nous a permis de détecter la présence d'un **transitoire dans l'incorporation de bore** rendant impossible l'obtention d'une série d'échantillons d'épaisseur variable et homogène en dopage. Cette augmentation de bore avec l'épaisseur dans les positions I et M s'étend sur les 200 premiers nanomètres de la couche. Enfin, nous avons montré que les échantillons élaborés en position B présentaient une diminution de l'incorporation de bore avec l'épaisseur. Nous avons fait varier un certain nombre de paramètres de croissance. L'accroissement du **taux de bore en phase gazeuse (B/C)** nous a permis d'augmenter la concentration de dopant dans la phase solide. De même, nous avons observé une **augmentation inattendue de [B] avec le débit total des gaz** à B/C et  $CH_4/H_2$  constant.

Les séries d'échantillons ainsi élaborés nous ont permis de mettre en évidence une **concentration critique de bore** estimée à  $4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et au delà de laquelle nous ne pouvons espérer obtenir de diamant monocristallin. Cette détérioration de la structure cristalline, observée par MEB et spectroscopie Raman, s'accompagne d'une diminution de la vitesse de croissance, l'apparition de phase  $sp^2$ , d'une augmentation importante de la concentration de bore et d'une modification de la réponse optique du matériau détectable par ellipsométrie. Les clichés MEB des échantillons très lourdement dopés ont révélé deux types de morphologie de surface ; une surface de type "Chou-fleur" et une "texturation (100)" qui semblent dépendre de la concentration de méthane en phase gazeuse.

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentré sur la croissance et la caractérisation physico-chimique des séries d'échantillons prévues pour les mesures de transport. La première étape de notre travail a été de mettre en place l'Ellipsométrie spectroscopique pour la caractérisation *ex et in situ* des couches homoépitaxiées de diamant dopé. Cette technique s'est révélée très précieuse comme guide pour l'élaboration de séries systématiques d'échantillons. Nous avons en effet montré qu'elle nous donnait un accès rapide et non destructif aux divers paramètres que nous devons être capable de maîtriser pour notre étude à savoir l'épaisseur, la valeur du dopage, son homogénéité dans les couches, ainsi que la qualité de la structure cristalline.

Une fois cet outil mis en place, nous avons pu montrer, par le biais d'observations comparées SIMS/ellipsométrie, que les conditions de croissances utilisées habituellement au sein de l'équipe ne nous permettaient pas d'obtenir de couches dopées de façon homogène du fait de la présence d'un transitoire dans l'incorporation du bore. L'ellipsométrie nous a alors permis d'explorer, plus rapidement, l'espace des paramètres de croissance et de dresser ainsi une cartographie des limitations imposées par le réacteur. Nous avons pu voir qu'à trop forte concentration de bore ( $[B] > 4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), la structure cristallographique de nos échantillons se détériore ; on observe une transition morphologique. Ces conditions sont rapidement atteintes lorsque le taux de B/C en phase gazeuse ou le débit total des gaz est augmenté.

La variation de plusieurs paramètres de croissance ne nous a pas permis de supprimer totalement le transitoire. Ce dernier présente la principale limitation à l'élaboration de séries d'échantillons d'épaisseur variable pour l'étude de la transition Supraconducteur-Isolant. Nous avons toutefois synthétisé un grand nombre d'échantillons, dont la qualité cristalline diffère, d'épaisseur variant de 5 nm à 2  $\mu\text{m}$  et dont la concentration de dopant s'étend sur plus d'une décade entre  $5.10^{20}$  et  $8.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . L'étude de leur propriétés de transport dans une gamme de température allant de 300 K à 30 mK fait l'objet du prochain chapitre dans lequel nous nous efforcerons d'aborder, comme dans cette partie, chaque observation par le biais de deux techniques complémentaires. Il nous sera par exemple possible de comparer nos mesures de transport à l'ambiante avec l'ellipsométrie.

Par une étude détaillée de la croissance de nos échantillons, nous avons pu mettre en évidence un certain nombre de phénomènes. Certains d'entre eux, tels que la "transition morphologique" ont déjà été observés par le passé, mais restent encore méconnus à l'heure actuelle. D'autres observations, tel que le transitoire dans l'incorporation de bore ainsi que l'augmentation de  $[B]$  avec le débit total des gaz n'ont jamais été mentionnés. La source de ces effets peut être multiple mais les processus en jeu dans la chimie du plasma sont encore mal compris. Les origines respectives de ces phénomènes restent donc des questions ouvertes nécessitant de plus amples investigations. Dans cette perspective, l'ellipsométrie présente un gain de temps considérable en permettant l'exploration en temps réel des paramètres de croissance au sein d'un même multi-couche.





# Mesures de transport

---

## Sommaire

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>122</b>
<b>4.2</b>	<b>Conditions des mesures</b>	<b>122</b>
<b>4.3</b>	<b>Mesures de transport à température ambiante</b>	<b>123</b>
4.3.1	Effet de la méso-structuration	123
4.3.2	Comparaison des mesures de transport avec les mesure optiques	124
4.3.3	Concentration de porteurs	125
4.3.4	Mobilité	128
4.3.5	Bilan	131
<b>4.4</b>	<b>Caractéristique générale de nos échantillons à basse température</b>	<b>131</b>
<b>4.5</b>	<b>Transition Métal-Isolant</b>	<b>132</b>
4.5.1	Description générale de l'état normal :	133
4.5.2	Loi d'échelle de la TMI induite par le dopage :	137
4.5.3	Cas des échantillons les plus fins	141
4.5.4	Bilan :	143
<b>4.6</b>	<b>Etat supraconducteur</b>	<b>143</b>
4.6.1	Evolution de la $T_c$ avec le dopage	145
4.6.2	Une supraconductivité conventionnelle ; modèle BCS	147
4.6.3	Evolution de la $T_c$ avec l'épaisseur	149
4.6.4	Evolution de $T_c$ avec le champ magnétique	153
4.6.5	Cas des échantillons fins	155
4.6.6	Bilan	160
<b>4.7</b>	<b>Au delà de la limite de solubilité</b>	<b>160</b>
<b>4.8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>164</b>

---

## 4.1 Introduction

Ce chapitre présente la description et l'analyse des propriétés électroniques du diamant à différentes températures. La première partie est dédiée aux mesures effectuées à température ambiante qui permettent d'avoir une vue d'ensemble du comportement de toutes les séries d'échantillons. Dans la seconde partie, nous nous focaliserons sur les mesures à basse température. Nous construirons le diagramme de phase du diamant et étudierons les états métallique et supraconducteur. Nous finirons par une brève description du comportement des échantillons que nous avons identifiés comme étant situés au delà de la limite de transition morphologique.

## 4.2 Conditions des mesures

Chacun de nos échantillons a été mesuré au minimum deux fois en transport. Après croissance, des mesures par 4 contacts en laque d'argent (voir section 2.14 du chapitre 2) sont effectuées afin d'accéder à l'évolution de la résistance par carré avec la température, la température critique de transition supraconductrice ainsi que, dans certains cas, son diagramme de phase ( $H_{c,2} = f(T)$ ). Les échantillons sont ensuite méso-structurés, grâce au procédé détaillé dans la section 2.6 du chapitre 2, puis à nouveau mesurés. En plus des études précédentes, la densité de porteurs est obtenue par effet Hall à 300 K, 150 K et 30 K.

Dans la majorité des cas, une série de trois croix de Hall a été élaborée au centre de l'échantillon (figure 4.1 a)). Sur certains échantillons, l'ensemble de la surface a été recouvert de croix dans le but d'effectuer une "cartographie" de la surface (figure 4.1 b)).

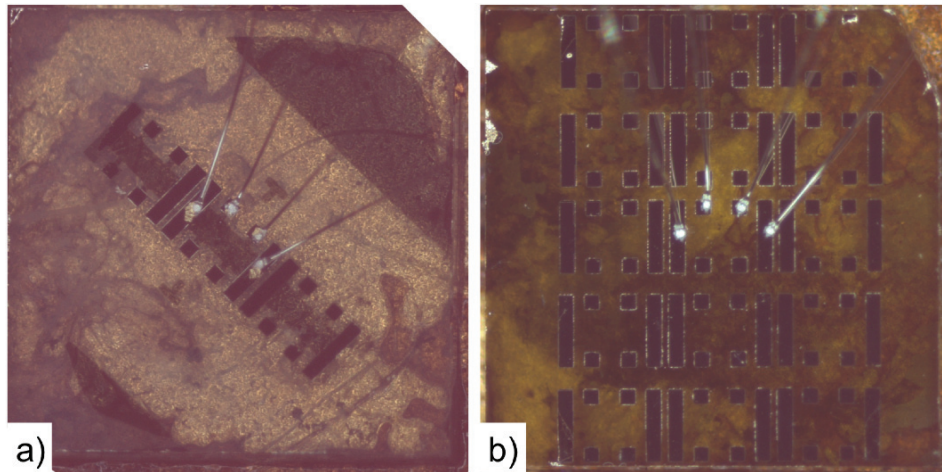


FIGURE 4.1 – Position des croix de Hall mésostructurées a) Centrées b) Cartographie. Les échantillons font  $3 \times 3 \text{ mm}^2$

Dans le cadre de ses travaux de thèse au sein de l'équipe SC2G, P. Achatz a caractérisé des échantillons par des mesures 4 contacts en laque d'argent ou via des barres de Hall métalliques de taille millimétriques [36]. Ces dernières étaient alors directement évaporées par masquage sur la surface de l'échantillon. Dans la grande majorité, l'épaisseur des couches qu'il a synthétisées

était supérieure à 1  $\mu\text{m}$ . Aucune méso-structuration n'avait été effectuée.

Rappelons que nous avons remarqué (section 2.6.2.2 2), qu'une des étapes de méso-structuration aboutissait à une gravure des couches dont nous avons pu quantifier la vitesse. Cette dernière est prise en compte dans le report des épaisseurs  $d_{\perp}$ , mais rajoute, de fait, une barre d'erreur plus importante que ce que nous aurions pu obtenir par le seul biais de l'ellipsométrie. Dans le cas des couches de diamant présentant une transition morphologique, des mesures SIMS ont été nécessaires pour accéder à  $d_{\perp}$ .

Les mesures de transport 4 points et d'effet Hall nous donnent accès à la résistance par carré et au coefficient de Hall de l'échantillon. L'incertitude sur ces valeurs a été estimée comme suit pour les deux types de géométrie :

- Laque d'argent. L'incertitude observée sur la distance séparant les contacts de mesure de tension est prise en compte et se répercute sur le facteur géométrique (cf. section 2.14 du chapitre 2).
- Barres de Hall. Ici, la géométrie des contacts est beaucoup mieux maîtrisée. La barre d'erreur prend en compte la dispersion des points lorsque plusieurs barres de Hall ont été testées sur le même échantillon. Il en va de même pour les mesures des coefficients de Hall.

A cette incertitude s'ajoute celle qui affecte les valeurs de l'épaisseur pour les calculs de résistivité (ou conductivité) ainsi que la concentration de porteurs.

## 4.3 Mesures de transport à température ambiante

### 4.3.1 Effet de la méso-structuration

Les résistivités déduites des mesures de transport à 300 K de nos échantillons avant (laque d'argent) et après méso-structuration sont comparées sur les figures 4.2.

Comme on peut le voir, les résistivités déduites des mesures par laque d'argent sont plus d'une fois et demi plus grandes que celles obtenues sur les barres de Hall méso-structurées. Cet écart est bien trop grand pour être expliqué par les incertitudes de mesures décrites plus avant. Cet effet pourrait résulter de la non linéarité des lignes de courant sur la surface de l'échantillon. En effet, nous avons vu au chapitre 3 (section 3.4.4.2) que nos couches n'étaient pas dopées de façon homogène dans le plan et présentaient des concentrations de bore plus importantes en périphérie de l'échantillon. La densité de courant dans ces zones doit donc y être plus élevée. Si on se rapporte à l'équation 2.13 du chapitre 2, une telle situation peut nous amener à sur-estimer, par le biais de  $L$  (longueur des injecteurs), la surface effective de passage du courant et ainsi aboutir à des valeurs erronées de  $R_{\square}$ .

Avant de présenter en détail les résultats des mesures de transport, il convient de préciser que les couches présentées au chapitre précédent dans le tableau 3.7 n'ont pas pu être intégralement mesurées. Certains échantillons ont en effet été envoyés vers d'autres laboratoires dans le cadre de collaborations et n'ont, de fait, pas été méso-structurés.

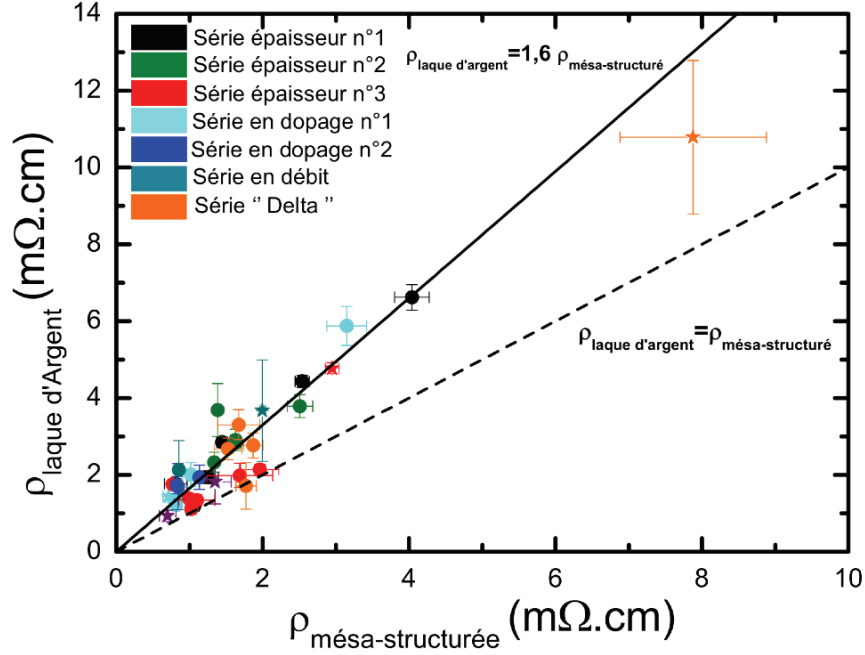


FIGURE 4.2 – Comparaison des résistivités mesurées par laque d'argent et sur croix de Hall méso-structurée pour l'ensemble des échantillons. La droite en noir a une pente de 1,65. La droite noire discontinue est de pente 1.

#### 4.3.2 Comparaison des mesures de transport avec les mesure optiques

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les résistivités déduites de la modélisation des spectres ellipsométriques étaient en bon accord avec les valeurs obtenues par mesures 4 pointes sur des barres de Hall méso-structurées. Nous allons voir qu'il est est de même pour les concentrations de porteurs et les mobilités.

Ces paramètres sont rassemblés figures 4.3 a) et b). Les échantillons ayant subi une transition morphologique (surface de type "chou-fleur") sont désignés par des étoiles. Une majorité d'entre eux n'est toutefois pas présentée, car leur modélisation optique n'était pas satisfaisante.

On constate que la masse effective optique permettant de faire correspondre les deux types de mesures est de  $m^* = 0,4$ . Elle est identique à celle que nous avons estimée dans le chapitre précédent par comparaison avec  $[B]_{SIMS}$  et se trouve très proche de celle reportée par Naka [60]. La barre d'erreur estimée à cette occasion est représentée dans la figure 4.3 et encadre relativement bien les points expérimentaux.

On remarque enfin que l'effet Hall, tout comme les mesures optiques, mesure une moyenne de la concentration de porteurs sur toute la couche. Ceci explique que nous observons aussi une diminution de  $N_{Hall}$  pour les couches les plus fines du fait du transitoire d'incorporation du bore (voir la figure 3.9 a) de la section 3.3.2.5 du chapitre 3). L'évolution de  $N_{Hall}$  avec  $d_{\perp}$  peut en

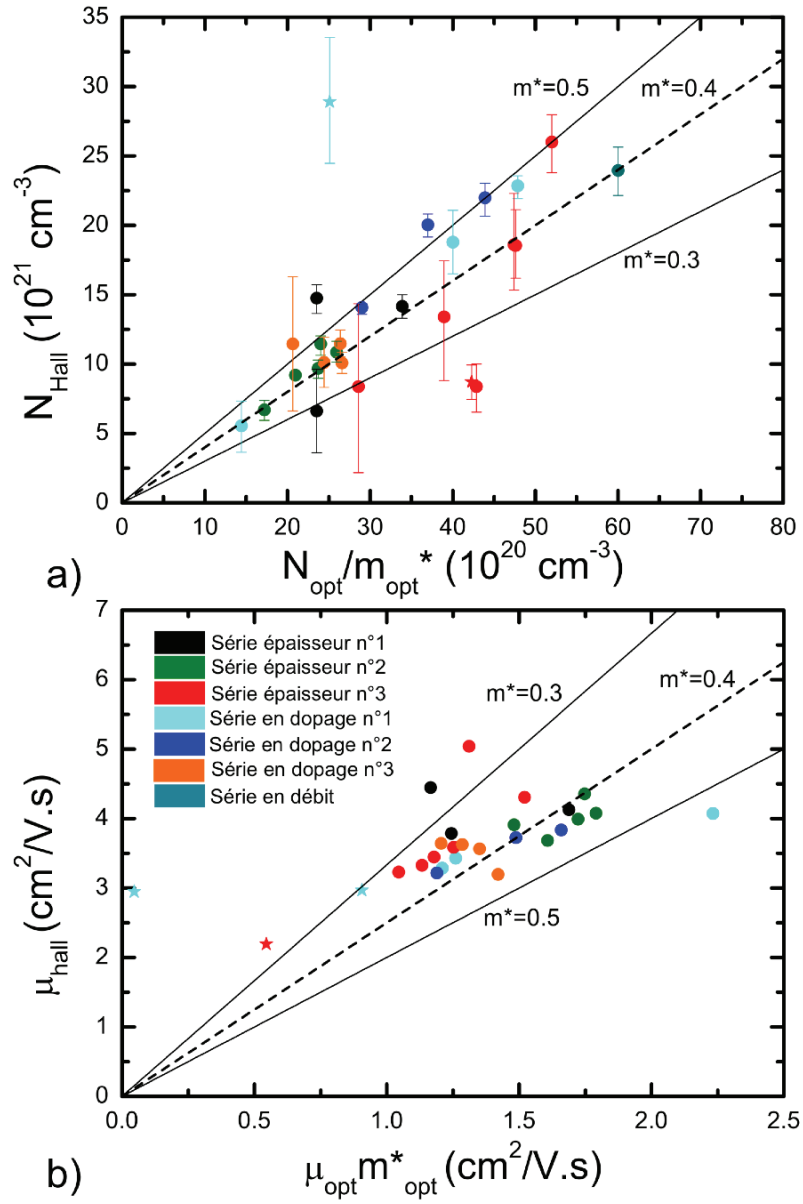


FIGURE 4.3 – Comparaison des mesures optiques avec les mesures de transport. a) concentrations de porteurs et b) mobilités.

effet être modélisée par un modèle d'effet Hall multi-couche à partir d'un profil SIMS [190].

### 4.3.3 Concentration de porteurs

En 2007, un "effet Hall anormal" avait été observé sur les échantillons épais élaborées par l'équipe dans le cadre de l'étude de la transition métal-isolant du diamant [63]. Cet effet se

caractérise par une concentration de porteurs, déduite de l'effet Hall, plus importante que la concentration de dopant effectivement mesurée par SIMS. Ces points sont présentés en noir sur la figure 4.4.

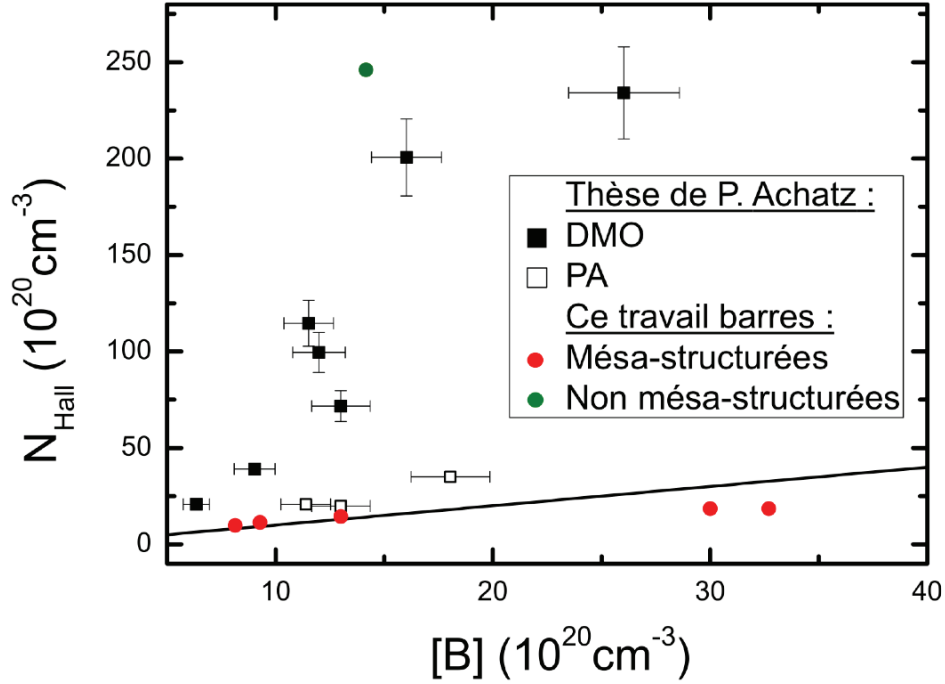


FIGURE 4.4 – Comparaison des concentrations de porteurs obtenues par effet Hall avec les concentrations de Bore incorporés dans le diamant. Les carrés noirs correspondant aux deux séries d'échantillons présentés par P. Achatz [36]. La série "DMO" est plus ancienne [63] tandis que la série "PA" a été élaborée durant sa thèse. En rouge, les échantillons de ce travail (toutes séries confondues). Le point en vert correspond à un échantillon sur lequel le motif d'une croix de Hall ont été élaborés mais non mésa-structuré. La droite noire représente la situation  $N_{Hall} = N_{SIMS}$ .

On constate en effet que les concentrations de porteurs peuvent être séparées d'un facteur allant jusqu'à 12 de la valeur de  $N_{SIMS}$ . Les échantillons élaborés un peu plus tard par P. Achatz, et symbolisés par les carrés vides, présentent, quand à eux, un écart beaucoup moins important. Aucune explication n'a été avancée afin d'interpréter la différence de comportement entre les deux séries. Toutefois, P. Achatz propose dans son manuscrit que cette anomalie puisse être une conséquence de l'anisotropie de la surface de Fermi du diamant [36]. Des mesures similaires ont été rapportées par Kawano et al. [68] qui avancent la même explication.

Nous avons présenté dans la section 2.6.1.2 du chapitre 2 une approche simplifiée de l'effet Hall en supposant un coefficient de Hall  $R_H = \frac{1}{Nq}$  dans l'équation 2.16. En toute rigueur, ce coefficient est défini comme suit :

$$R_H = \frac{d_{\perp} V_H}{iB} = \frac{r_H}{Nq} \quad (4.1)$$

$r_H$  correspond au paramètre de diffusion de Hall. Ce coefficient dépend de nombreux paramètres tels que les mécanismes de diffusion, la température de l'échantillon, le champ magnétique mais aussi de la structure de bande du matériau en question. Ainsi, dans le cas où la surface de Fermi n'est pas isotrope, une modification du paramètre de diffusion de Hall est attendue (voir notamment pour le diamant [68]). P. Achatz [36] a montré que cet effet seul ne pouvait être à l'origine d'une anomalie de telle ampleur. Il propose toutefois qu'il soit exacerbé par l'éclatement, et la déformation des bandes de valences, dues aux contraintes biaxiales déjà observées dans le diamant fortement dopé au bore [100]. Cette influence permettrait ainsi d'expliquer l'augmentation de l'anomalie avec  $N_{SIMS}$ .

Les échantillons méso-structurés de ce travail sont présentés en rouge. Dans notre cas, les valeurs déduites de l'effet Hall (avec  $r_H = 1$ ) sont égales (ou inférieures) à celles du SIMS.

Le point vert correspond à l'échantillon 20 minute de la série en épaisseur n°1 (cf. tableau 3.7). Sur ce dernier, nous avons fait croître une couche NID d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Nous y avons ensuite évaporé les contacts métalliques de la croix de Hall, mais sans la méso-structurer. Notons que, dans ce cas là, la densité de porteurs déduite est, elle aussi, près de 10 fois supérieure à  $N_{SIMS}$ . Ceci nous conforte dans la *nécessité d'isoler les croix de Hall du reste de la couche* afin de bien maîtriser la géométrie de la mesure en évitant les chemins de percolation.

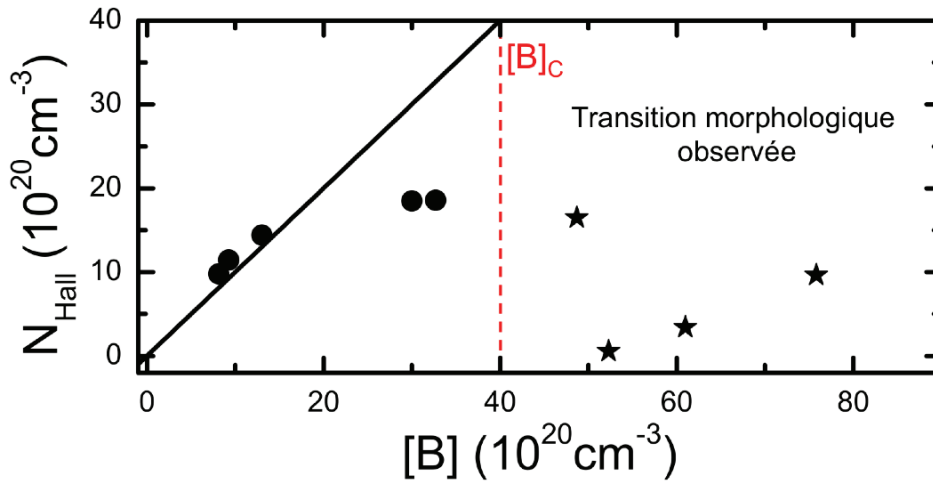


FIGURE 4.5 – Concentration de porteurs en fonction de celle du dopant.

Dans la figure 4.5 sont ajoutés certains des échantillons ayant subi une transition morphologique. Ces derniers se situent en-dessous de la pente 1. Nous avons déjà observé des signes de cet effet dans la section 3.4.1.2 du chapitre 3 en comparant le SIMS aux mesures ellipsométriques sur des échantillons proches de la transition morphologique. Cet écart important peut



être attribué à la présence en grande quantité d'atomes de bore électriquement inactifs après la transition morphologique. Des études ont en effet prouvé que les dopants peuvent être rendu inactifs lorsqu'ils ne sont pas placés en substitution dans la maille de diamant ou qu'ils s'agrègent sous forme de dimères  $B_2$  [69], [191]. De même, des impuretés telles que l'hydrogène, fréquemment observées dans le diamant élaboré par CVD [192], peuvent former des complexes avec les atomes ou les dimères de bore [191], [193].

Il faut ajouter que l'écart observé entre les deux types de mesures n'augmente pas systématiquement avec la concentration de dopant dans la matrice. La raison est que nous ne comparons pas ici des échantillons élaborés dans les mêmes conditions (débits, taux de méthane, position dans le plasma). Conditions auxquelles la formation de complexes et d'agrégats est très sensible. Nous reviendrons plus en détail sur ces échantillons dans la partie 4.7 de ce chapitre.

Nous venons de montrer que les valeurs de concentration de porteurs déduites de mesures d'effet Hall en transport sur des structures méso sont en bon accord avec le SIMS. Nous pouvons donc valider notre approximation de départ  $r_H = 1$ , et utiliser pour la suite  $N_{Hall}$ , que nous noterons  $N$  comme indicateur du dopage de nos échantillons. Nous pourrions également nous autoriser, si besoin, une comparaison directe de nos échantillons avec la littérature et ce, que le dopage soit indifféremment donné par SIMS ou par effet Hall, et à condition qu'aucune transition morphologique n'ait été observée.

#### 4.3.4 Mobilité

Les mobilités mesurées dans nos échantillons sont présentées dans la figure 4.6 et comparées à la littérature sur une gamme de dopage allant de  $10^{17}$  à  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .

La mobilité des porteurs libres est limitée par plusieurs mécanismes de diffusion en fonction de la concentration de dopant :

- De  $10^{16}$  à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  : Ici, le diamant est semi-conducteur. Le calcul de la mobilité théorique<sup>1</sup>, présenté en noir, est décrit dans l'article de Pernot et al. [200]. Il se base sur la loi de Matthiessen et prend en compte les mécanismes de diffusion sur les deux types d'impureté (neutres et ionisées) ainsi que l'influence des phonons (acoustiques et optiques). On constate que de  $10^{16}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , ce sont les phonons optiques qui limitent la mobilité à environ  $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . A plus haute concentration de bore, cette dernière diminue du fait de la diffusion des porteurs sur les impuretés neutres.
- De  $1$  à  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  : C'est le régime de VRH [194].
- Au delà de  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  : Le diamant est dégénéré, c'est le cas de nos échantillons. La mobilité théorique a été calculée par G. Chicot<sup>1</sup> [199] à partir d'un modèle prenant en compte la diffusion des porteurs par les impuretés ionisées et décrit dans [201]. Ce mécanisme de diffusion est en effet le mécanisme limitant la mobilité dans ces gammes de dopage. Ici, le diamant est supposé suffisamment loin de la transition métal-isolant ( $E_V - E_F > 5k_B T$ ). Tous les atomes de bore sont considérés comme activés et les trois sous-bandes sont supposées paraboliques dans le calcul de la densité d'état.

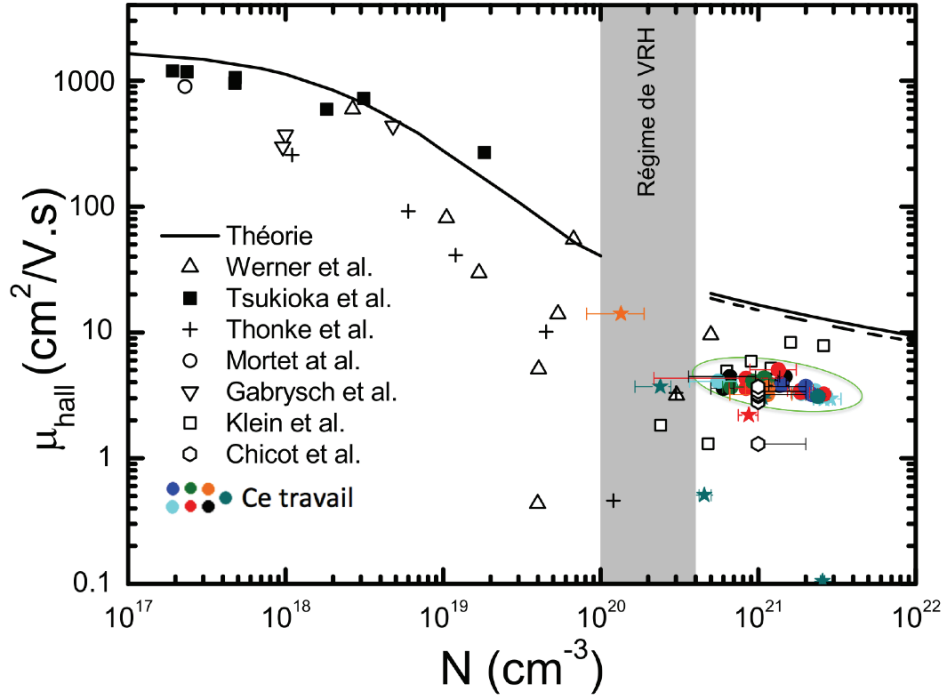


FIGURE 4.6 – Mobilité en fonction du dopage. Les échantillons de ce travail, dont le code couleur est le même que précédemment, sont comparées à la littérature [194], [195], [196], [197], [198], [63], [199]. Le modèle théorique en noir correspond aux calculs de Pernot et al. [200] calculés avec les masses effectives données par Willatzen [55]. En pointillé, le modèle calculé à partir des masses effectives de Naka [60].

On constate que la mobilité des couches est quasi-constante sur la gamme de dopage  $1$  à  $4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et se situe aux alentours de  $3 \pm 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Un agrandissement de la zone d'intérêt (figure 4.7) nous montre que la mobilité n'évolue que faiblement avec la concentration ; de l'ordre de  $-3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  par décade contre  $7$  en théorie (courbes noires dans la figure 4.6). Les valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs théoriques attendues (de l'ordre de  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) mais sont toutefois en accord avec les mesures de G. Chicot sur les couches delta-dopées ainsi que celles de P. Achatz. Des mobilités de l'ordre de  $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ont, en outre, déjà été rapportées par d'autres auteurs [202] sur de telles structures.

Dans son manuscrit de thèse, G. Chicot aborde plusieurs pistes pour expliquer l'écart des données expérimentales avec la théorie.

- Un effet de l'épaisseur ; il a montré qu'un calcul théorique de la mobilité avec un modèle de gaz 2D ne permet pas d'aboutir à des mobilités si faibles. Les valeurs équivalentes observées sur nos couches, qui sont bien plus épaisses que les couches delta qu'il a étudiés, permettent d'invalider cette hypothèse.

1. Les calculs utilisent les masses effectives proposées par Willatzen [55] ;  $m_{hh}^* = 0,588$ ,  $m_{lh}^* = 0,303$  et  $m_{so}^* = 0,394$ . Celles de Naka [60] sont fournies section 1.4 du chapitre 1).

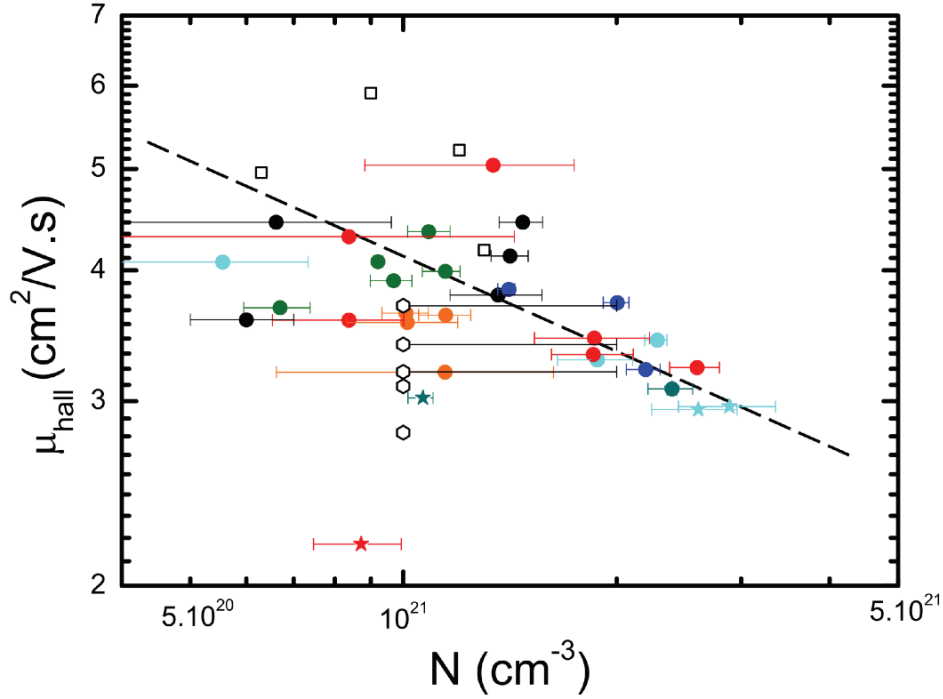


FIGURE 4.7 – Aggrandissement de la figure 4.6. La droite discontinue correspond à une diminution de la mobilité de  $3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  par décade.

- Le taux de compensation important du fait de la proximité de la limite de solubilité : Un taux de compensation très important est nécessaire pour retomber sur les valeurs expérimentales. Toutefois, pour ses échantillons comme pour les nôtres, un bon accord est trouvé entre la concentration de porteurs et  $N_{SIMS}$ , ce qui invalide cette seconde hypothèse.
- La non parabolicité de la bande de valence : Cette hypothèse est prise en compte dans le calcul de la densité d'état.

Nous reviendrons plus loin (dans la section 4.5.1) sur cet écart entre mobilité théorique et expérimentale.

Comme on peut le voir dans la figure 4.6, plusieurs couches, identifiées comme ayant subi une transition morphologique, présentent des mobilités singulières. Ces dernières vont être écartées pour la suite de notre étude. La description de leurs propriétés électroniques fera l'objet de la section 4.7. Au contraire, certaines couches pour lesquelles nous avons observé une morphologie de surface de type "choux-fleur" se situent dans la "norme", définie par les échantillons "lisses" et cerclée de vert. Les deux séries d'échantillons seront donc :

1. La série dite "anormale". Elle est constituée de la quasi-totalité des couches de la série en débit (de 450 à 1300 sccm) ainsi que de l'échantillon 2634Ap++ de la série en concentration n°2 (rouge).

#### 4.4. Caractéristique générale de nos échantillons à basse température 131

2. La série dite "normale" comporte tous les autres échantillons situés dans la zone cerclée de vert. Elle comprend les deux couches  $\alpha 1174Ap++$  et  $1074Ap++$  de la série en dopage n°1 qui sont identifiés comme ayant subi une transition morphologique. Nous avons également choisi d'y inclure l'échantillon  $0474Ap++$  de la série des "delta" (étoile orange) pour lequel la mobilité semble s'accorder avec celle des échantillons non métalliques de la littérature. Nous verrons en effet par la suite que ces couches ont un comportement similaire aux autres. Pour ne pas les confondre, toutefois, nous continuerons de les représenter par une étoile.

##### 4.3.5 Bilan

Nous avons mis en évidence dans le chapitre précédent que l'ensemble des échantillons de ce corpus de thèse présentent des dopages inhomogènes dans l'épaisseur et dans le plan. Nous venons de voir qu'elles sont visibles en transport. L'inhomogénéité de dopage dans le plan de croissance conduit à une "déformation" des lignes de courant injectées lors de la mesure. Cela nous a obligé à méso-structurer nos barres de Hall afin d'assurer un meilleur contrôle de la géométrie des contacts. L'inhomogénéité des dopage selon l'axe de croissance (100), observé en SIMS est particulièrement visible dans le cas des séries en épaisseur. La densité surfacique de porteurs de la série en épaisseur n°2, présentée figure 3.9 a) de la section 3.3.2.5 du chapitre 3 l'illustre bien.

Dans le cas classique, la valeur de la résistance par carré dépend de la mobilité et de la concentration de porteurs comme :

$$R_{\square} = \frac{1}{Nq\mu d_{\perp}} = \frac{\rho}{d_{\perp}} \quad (4.2)$$

Or, nous venons de voir que, la mobilité est quasi constante au delà de la TMI. Du fait du transitoire d'incorporation de bore, la diminution du nombre de porteurs ne compense donc pas l'accroissement de la mobilité. La résistivité  $\rho$  des couches au sein d'une même série augmente donc pour les faibles épaisseurs et comme nous avons pu le voir figure 3.6 de cette même section.

#### 4.4 Caractéristique générale de nos échantillons à basse température

La figure 4.8 résume les trois types de caractéristiques de  $R(T)$  observées sur nos échantillons aux basses températures. La limite basse de notre gamme de mesure se situe à 50 mK. Les états supraconducteurs, métalliques et isolants ne peuvent en toute rigueur être définis qu'à  $T=0$  K. Cette limite n'étant pas atteignable, nous les dissocierons en extrapolant la résistance à température nulle.

Ainsi, comme le montre la figure 4.8, nous avons observé, sur l'ensemble de nos échantillons, trois états ; supraconducteur, métallique et isolant, définis comme ;

- **Isolant** ;  $\lim_{T \rightarrow 0} R(T) = +\infty$
- **Métallique** ;  $\lim_{T \rightarrow 0} R(T) = R_0$  avec  $R_0$  une constante non nulle.

- **Supraconducteur** ;  $\lim_{T \rightarrow 0} R(T) = 0$ .

L'observation d'un état métallique et non supraconducteur à très basse température est, à notre connaissance, inédite et se trouve en désaccord avec l'ensemble des résultats reportés jusqu'à présent dans la littérature. Nous tenterons de décrire cet état métallique plus en détail dans la section 4.5.

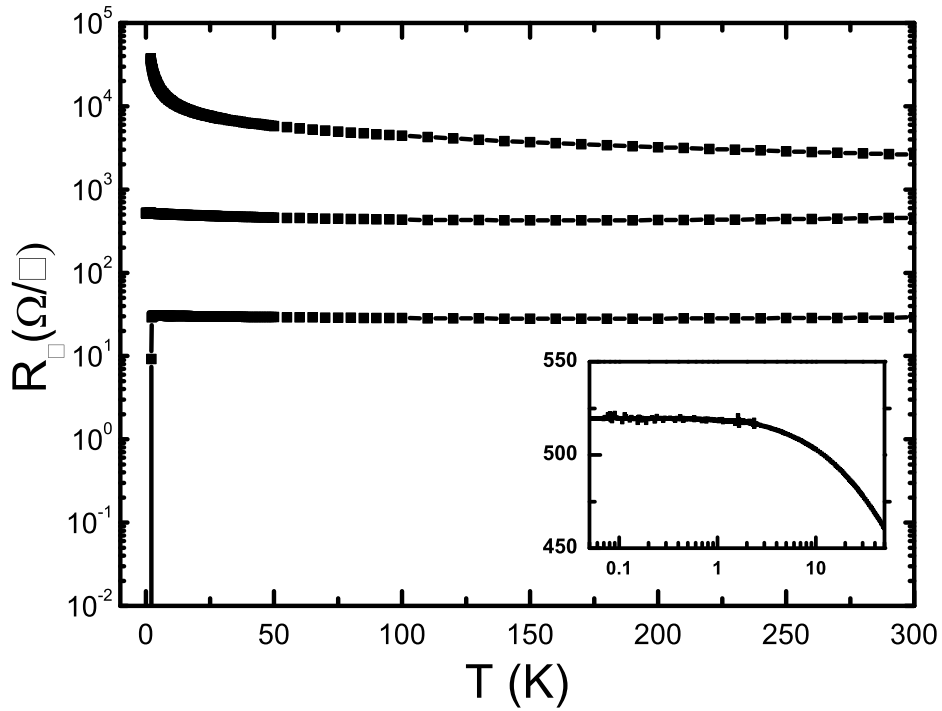


FIGURE 4.8 – Présentation des trois types de dépendance de la résistance par carré avec la température observées sur nos échantillons. En insert : comportement métallique à basse température.

La suite de ce chapitre sera dédiée à l'étude de ces trois états. Nous nous focaliserons dans un premier temps sur l'état normal et caractériserons la transition métal-isolant. Nous nous intéresserons ensuite à l'état supraconducteur. Pour finir, nous décrirons brièvement les mesures de transport effectuées sur les échantillons présentant des caractéristiques singulières et que nous avons signalés dans la section 4.3.4.

## 4.5 Transition Métal-Isolant

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur l'état normal, c'est à dire non supraconducteur, des couches cerclées de vert dans la figure 4.6.

### 4.5.1 Description générale de l'état normal :

La figure 4.9 représente l'allure typique de la dépendance en température de la conductivité de nos échantillons métalliques. Nous allons voir plus loin que l'état métallique a été observé dans nos couches pour des concentrations de porteurs situées entre  $\sim 3\text{-}4 \cdot 10^{20}$  et  $\sim 1\text{-}1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Au dessus de cette limite, une supraconductivité apparaît à basse température.

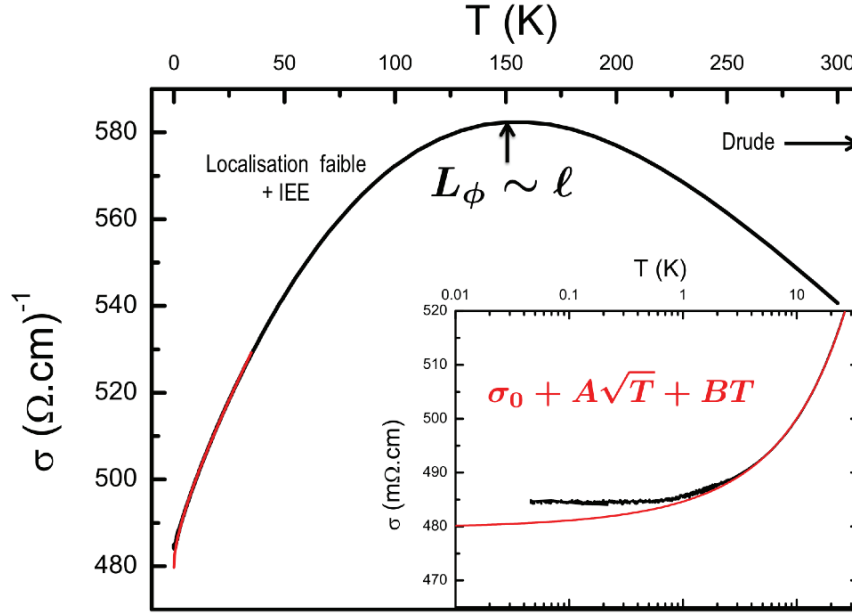


FIGURE 4.9 – Allure générale des courbes  $\sigma(T)$  pour une couche métallique. En insert : Agrandissement en  $\log(T)$  à basse température. La courbe rouge correspond à un modèle de correction de la conductivité du fait de la localisation faible et des interactions électron-électron.

Comme on peut le voir sur la figure 4.9, la conductivité présente un maximum à environ 150 K. Ce dernier correspond à la température pour laquelle la conductivité s'écarte d'un comportement métallique classique, et où le système entre dans un régime de diffusion cohérente. On a alors la longueur de cohérence de phase qui est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen élastique ( $L_\phi \sim \ell$ ). Dans les mêmes gammes de température, la correction due aux interactions électron-électron (IEE) intervient également, si bien que la dépendance de  $\sigma$  en température peut être reproduite en dessous de 50 K (pour une couche 3D) par l'équation :

$$\sigma(T) = \sigma_0 + A\sqrt{T} + BT \quad (4.3)$$

Nous verrons plus loin que les constantes A et B sont, pour l'ensemble des échantillons, de l'ordre de  $6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1/2}$  et  $0,5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Le terme en  $\sqrt{T}$  correspondant aux interactions électron-électron sera donc prédominant à basse température (pour  $T \ll (\frac{A}{B})^2$ ). La figure 4.10 permet de visualiser l'apport de chacune des deux corrections à la diminution de la conductivité.

L'ensemble des informations obtenues à ce stade sur nos échantillons nous permet d'estimer

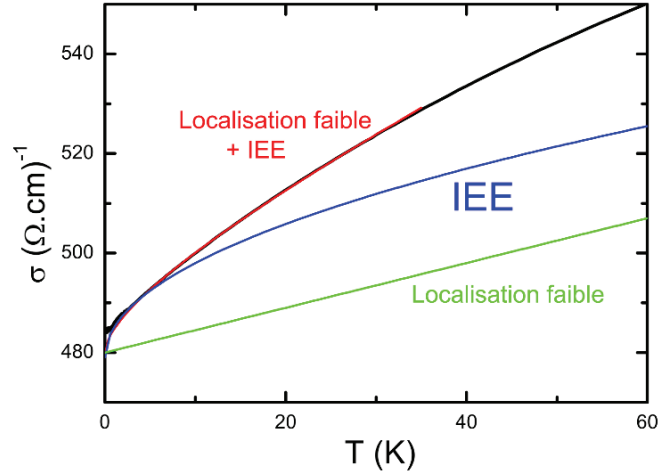


FIGURE 4.10 – Agrandissement à basse température de  $\sigma(T)$  présenté figure 4.9. La courbe rouge représente la modélisation par l'équation 4.3. L'apport de la localisation faible et des interactions électron-électron à la correction de la conductivité sont représentés en bleu et en vert.

certaines longueurs caractéristiques de notre système.

- **Vecteur d'onde de Fermi  $k_F$**  : Comme nous l'avons vu dans la section 1.4.2 du chapitre 1, le vecteur d'onde de Fermi est donné par  $k_F = (3\pi^2 N)^{1/3}$ . Pour nos échantillons, on obtient un vecteur d'onde compris entre 2 et 3  $\text{nm}^{-1}$ .
- **Paramètre de Ioffe et Regel  $k_F \ell$**  : Il est donné par :

$$k_F \ell = \frac{\hbar(3\pi^2 N)^{2/3}}{N q^2 \rho} \left( \frac{m_{opt}^*}{m^*} \right) \quad (4.4)$$

Les  $k_F \ell$  calculés sur tous nos échantillons sont présentés figure 4.11. Les barres d'erreur ont été calculées à partir de l'incertitude sur la concentration de porteurs ainsi que sur la conductivité. Nous avons ajouté une erreur de 20% sur le rapport des masses effectives. Les paramètres déduits des mesures de l'ensemble de nos couches à basse température sont présentés figure 4.11. On peut voir que nos points sont très proches (dans la barre d'incertitude) de la limite de localisation forte d'Anderson ( $k_F \ell \sim 1$ ) mais également de celle de la transition de Mott (voir section 1.4.2 du chapitre 1). La TMI que nous observons dans nos couches, entre 3 et 5.10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> ne semble donc pas uniquement induite par le désordre et il convient de s'interroger sur la nature de l'isolant en question.

- **Libre parcours moyen  $\ell$** . Ce dernier diffère selon la bande considérée. Nous avons estimé sa valeur moyenne dans la section 1.4.2 du chapitre 1 à  $\ell \sim 0,75 \frac{\hbar \sigma}{N q^2} k_F$ . Pour nos échantillons non isolants, elle se situe entre 0,3 et 0,7 nm. Elle ne varie donc que très peu.
- **Longueur de cohérence de phase  $L_\phi$** . Elle peut être déduite grâce à la constante B :  $BT = \frac{1}{2\pi^2} \frac{q^2}{\hbar} \frac{1}{L_\phi}$  (voir section 1.3.1.5 du chapitre 1). On obtient  $L_\phi \sim 27\text{nm}$  à 10 K et environ 1,8 nm à 150 K. Si  $L_\phi$  est bien du même ordre de grandeur que  $\ell$  à 150 K, les

deux longueurs ne seront strictement égales qu'à une température bien plus élevée. Nous pouvons l'estimer à  $\sim 550$  K, c'est à dire au delà de la gamme de température étudiée. Ainsi, du fait de la faible valeur de  $\ell$ , les corrections de localisation faible interviennent jusqu'à très haute température. Ceci pourrait être à l'origine de l'écart que nous avons relevé dans la section 4.3.4 entre les mobilités mesurées à 300 K et leur valeurs théoriques.

- **La longueur de diffusion thermique  $L_T$ .** Comme pour  $L_\phi$ ,  $L_T$  est lié à  $A$  par  $AT^{1/2} \simeq 3 \frac{q^2}{2\pi^2 \hbar} \frac{1}{L_T}$ . On trouve une longueur de l'ordre 20 nm à 10 K et 5 nm à 150 K. Elle est donc également supérieure à  $\ell$  sur l'ensemble de la gamme en température, ce qui explique que l'ajout d'une correction en  $A\sqrt{T}$  soit essentielle pour bien modéliser nos courbes  $\sigma(T)$  (cf. figure 4.10).

A basse température, nos couches de diamant se situent donc dans le cas ;

$$\frac{1}{k_F} \leq \ell < L_\phi(10K), L_T(10K) \leq d_\perp \quad (4.5)$$

La majorité de nos échantillons de diamant se trouvent à proximité de la limite sale ( $k_F \ell \sim 1$ ) et sont 3D du point de vue de la localisation faible et des interactions électrons-électrons. Nous verrons dans la partie 4.5.3 que certaines de nos couches les plus fins présentent un crossover dimensionnel en température.

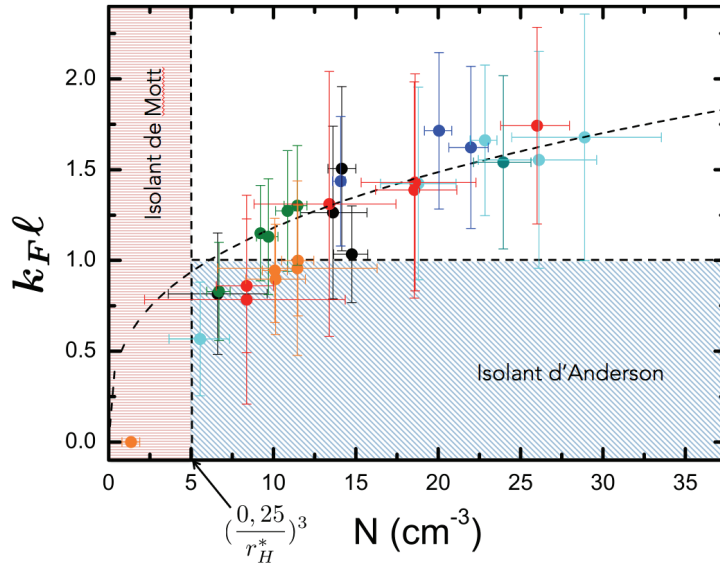


FIGURE 4.11 – Dépendance en concentration des paramètres  $k_F \ell$  déduits des conductivités à basse température. La courbe en traits discontinus correspond à une dépendance de  $k_F \ell$  en  $N^{1/3}$ . Elle modélise assez bien nos points car  $\ell$  ne varie que très peu sur la gamme étudiée.

Nous avons également constaté que *l'ensemble de nos couches métalliques* présentent une saturation de la conductivité à très basse température. Cet effet est mis en évidence dans l'insert de la figure 4.9 qui présente un agrandissement en log-log de la zone d'intérêt. En dessous d'environ



1 K, la conductivité semble atteindre un palier. Elle s'écarte de la courbe rouge représentant le modèle donné par l'équation 4.3 et perdure autour d'une valeur d'environ  $484 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ . Une telle saturation peut avoir plusieurs origines.

- Un échauffement dû à une puissance parasite. Elle pourrait provenir
  - D'un courant de mesure trop important. Toutefois, la couche isolante (en orange dans la figure ci-dessus), présente des résistances de plus de  $45 \text{ k}\Omega$  à 1K dans les mêmes conditions de mesures. Et aucune saturation à cette température n'a été observée.
  - D'une puissance parasite dissipée ailleurs dans le cryostat. Cette hypothèse paraît peu probable dans la mesure où la saturation de la résistance intervient à des températures relativement élevées ( $< 1\text{K}$ ) et qu'elle a été observée dans deux cryostats différents (puck ADR dans PPMS et cryostat  $^3\text{He}$  cf. section 2.7 du chapitre 2).
- Une inhomogénéité de la couche. Nous savons que le dopage de nos couches n'est pas homogène. La réalisation de croix de Hall méso-structurées a contribué à réduire les artefacts. Il est possible toutefois qu'une inhomogénéité spatiale à plus faible échelle (celle de la croix) persiste. Dans ce cas, la mise en parallèle de certains chemins de conduction plus métalliques que les autres pourraient avoir comme effet de saturer la résistance à basse température. Notons de plus que les mêmes saturations (aux mêmes températures) ont été observées sur les quelques échantillons non méso-structurés et métalliques.
- La présence d'une couche métallique en surface. L'observation de la saturation sur les échantillons non méso-structurés prouve que l'effet ne peut être attribué à la présence d'une couche métallique en surface.<sup>2</sup>. La présence d'un gaz 2D de trous en surface du diamant terminé hydrogène, mise en évidence il y a plus de 20 ans [203], pourrait être en cause. Ce gaz 2D correspond à une densité surfacique de porteur de l'ordre de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Dans notre cas, son effet peut être négligé. Une surface bien préparée aboutie en effet à une résistance de l'ordre de  $10 \text{ k}\Omega/\square$  ce qui est bien au delà des valeurs obtenues sur nos échantillons métalliques. De plus, les étapes successives de lithographie, développement, gravure et surtout lavages acides, effectuées lors de la méso-structuration des croix de Hall, ont pour conséquence de détruire les terminaisons hydrogène.
- Une origine physique. Une saturation de la résistance en dessous de 50 mK a déjà été observée dans des couches de NbSi [204], [205] dans le cadre de l'étude de la transition supraconducteur-isolant. Dans ce système désordonné, un état métallique intermédiaire a en effet été observé lorsque la transition est induite par une réduction du dopage ou une augmentation du désordre (par le biais d'une réduction de l'épaisseur ou de recuits successifs). Toutefois, il est important de noter que les couches de NbSi considérées sont bi-dimensionnelles du point de vue de la localisation faible. Cette saturation est donc discutée dans le contexte des théories développées pour expliquer l'existence de métaux 2D (ce sujet sera rapidement abordé dans la section 4.5.3). Or, dans notre cas, ce palier de résistance a été observé sur *tous les échantillons non supraconducteurs*. Qu'ils soient 2D ou 3D du point de vue des corrections quantiques (IEE ou localisation faible).

---

2. Un masque de Ni est évaporé sur l'échantillon lors de l'étape de méso-structuration. Un traitement chimique trop court pourrait *a priori* laisser quelques traces du métal. Une analyse EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy) sur plusieurs échantillons a permis d'écarter cette hypothèse.

### 4.5.2 Loi d'échelle de la TMI induite par le dopage :

Nous allons maintenant examiner le comportement de l'ensemble de nos échantillons à basse température au moyen de la loi d'échelle de la transition métal-isolant induite par le dopage. Nous tenterons dans les deux prochaines parties d'estimer la concentration critique  $N_c$  ainsi que les deux exposants critiques de la transition  $\nu$  et  $\eta$ .

#### 4.5.2.1 Estimation de $\nu$ et $N_c$ :

Pour pouvoir estimer  $\nu$ , les conductivités extrapolées à 0 K sont reportées en fonction de la concentration dans la figure 4.12. Les  $\sigma_0$  ont été déduits de l'ajustement de courbes  $\sigma(T)$  par l'équation 4.3. Ces dernières sont très proches des valeurs de saturation (moins de 5  $\Omega$  d'écart). Pour les échantillons bi-dimensionnels, nous avons donc pris directement les conductivités à saturation.

Les résultats obtenus précédemment dans l'équipe sont ajoutés pour comparaison (carrés noirs). Rappelons que les concentrations de porteurs étaient directement déduites des mesures SIMS en supposant des atomes de bore activés à 100% ainsi que l'absence de toute compensation.

Les conductivités obtenues sont plus faibles que celles mesurées par Klein et al. [63]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la loi d'échelle prédit une évolution de  $\sigma_0$  comme  $1/\xi$  et donc :

$$\sigma_0 \propto \left( \frac{N}{N_c} - 1 \right)^\nu \quad (4.6)$$

Nos points expérimentaux peuvent être ajustés convenablement par la courbe noire pour un exposant critique  $\nu \sim 0,7 \pm \pm 0,1$  et une concentration critique de bore d'environ  $N_c = 3-4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Cette concentration critique est légèrement plus faible que celle obtenue par Klein et al. ( $4-5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [63]) ainsi que Kawano et al. ( $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [68]) par des mesures d'effet Hall. Comme nous l'avons vu, l'utilisation de la concentration de bore comme mesure d'accès au dopage peut poser problème, notamment pour les forts dopages (atomes de bore non actifs etc.). A cet égard, la mesure directe de la concentration de porteurs par effet Hall est plus appropriée, mais présente également quelques limitations. Outre les artefacts induits par la non sphéricité de la surface de Fermi (que nous avons écartés dans la section 4.3.3), nous savons qu'à la TMI, la densité d'état est également renormalisée selon la loi d'échelle ;

$$N_\xi \propto \frac{1}{E\xi^3} \propto \xi^{\eta-3} \propto \left( \frac{N}{N_c} - 1 \right)^{\nu(3-\eta)} \quad (4.7)$$

Nous avons déjà vérifié (voir figure 4.4) que les mesures SIMS et les mesures d'effet Hall aboutissent aux mêmes valeurs de concentration de porteurs pour des dopages situées entre 8 et  $30 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . La renormalisation de  $N$  n'est donc pas effective dans cette zone, ce qui suggère une valeur de l'exposant  $\eta \sim 3$  c'est à dire en accord avec les mesures historiques de Klein et al. [63]. Davantage de profils SIMS sur des échantillons faiblement dopés sont donc nécessaires pour parvenir à identifier précisément la concentration critique de bore  $N_c$ .

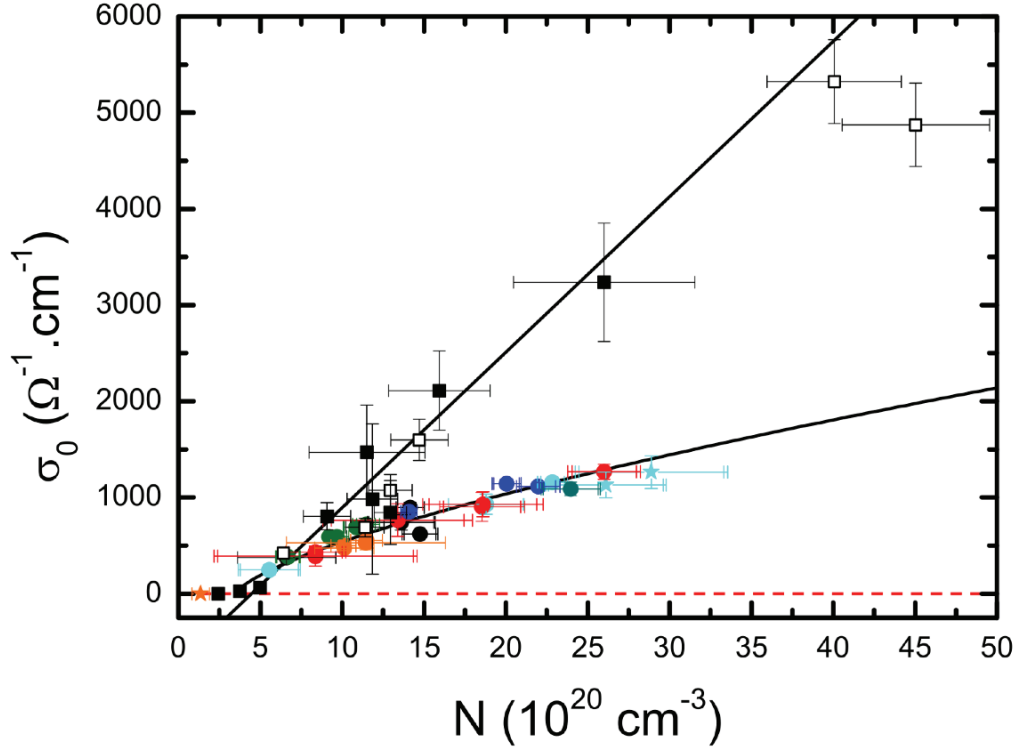


FIGURE 4.12 – a) Conductivité extrapolée à 0 K en fonction de la concentration de porteurs. Les carrés noirs représentent les mesures antérieures à cette thèse [36], [63] pour lesquels la concentration de dopant a été déduite de profils SIMS. Les cercles de couleurs représentent ces mesures pour lesquels la concentration de porteur est déduite de mesures d'effet Hall. Les deux courbes noires correspondent aux loi d'échelles  $\sigma_0 \propto (\frac{N}{N_c} - 1)^\nu$ . L'ancienne, avec un paramètre d'ordre  $\nu \approx 1$  et la nouvelle avec  $\nu \approx 0,7$ .

#### 4.5.2.2 Estimation de $\eta$ :

L'exposant critique  $\eta$  peut être estimé grâce aux paramètres A et B (voir section 1.3.1.5 du chapitre 1). Il se trouve que, sur l'ensemble des couches mesurées, ces deux paramètres ne semblent pas varier avec le dopage. Ils se situent aux alentours de  $6 \pm 2 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1/2}$  et  $0,45 \pm 0,05 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ . La figure 4.13 a), qui représente la dépendance en température de  $\sigma - \sigma_0$  pour quelques échantillons, l'illustre bien. On constate en effet que les courbes sont toutes très proches les unes des autres et quasiment superposées.

Nous avons vu que le paramètre A doit dépendre de  $\sigma_0$  comme ;

$$A \propto \sigma_0^{1-\frac{\eta}{2}} \quad (4.8)$$

La figure 4.13 b), qui représente le paramètre A en fonction de  $\sigma_0$  de tous les échantillons 3D, nous permet de voir que ce dernier est bien constant (aux alentours de  $6 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1/2}$ ) et

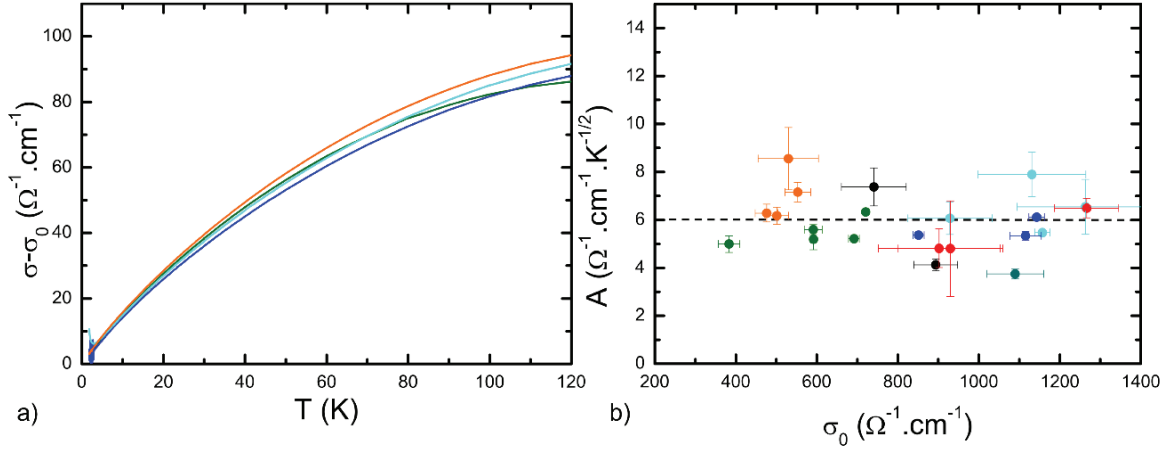


FIGURE 4.13 – a) Dépendance en température de la correction à la conductivité pour 4 échantillons de dopage différents (le code couleur est respecté). Leur superposition indique que les corrections sont invariantes quelque soit le dopage. b) Évolution du paramètre d'interaction électron-électron  $A$  en fonction de la conductivité extrapolée à 0 K.

que l'exposant  $1 - \frac{\eta}{2} \sim -0,1 \pm 0,1$ . L'exposant critique  $\eta$  est donc de l'ordre de  $\eta \sim 2,2 \pm 0,2$ .

#### 4.5.2.3 Discussion

La connaissance des deux exposants critiques que nous venons d'estimer à  $\nu \sim 0,7 \pm 0,1$  et  $\eta \sim 2,2 \pm 0,2$ , permet d'accéder à la classe d'universalité du système étudié. Pour les lois d'échelle de la TMI, les calculs théoriques prédisent principalement deux classes d'universalité pour :

- **Les systèmes à corrélation nulle ou faible** ; En règle générale, on attend  $\nu = \frac{1}{d-2} = 1$  et  $\eta = d = 3$  pour une dimension  $d=3$  [206]. Ces exposants s'observent lors de TMI de Mott ou d'Anderson. Les matériaux concernés sont notamment les métaux ou les semi-conducteurs dopés dans lesquels le désordre joue un rôle important. La Transition Supraconducteur-Isolant (TSI) fait également partie de cette catégorie. Notons toutefois que dans la limite de Hartree-Fock c'est à dire pour de faibles interactions, on doit avoir  $\nu \geq \frac{2}{d} = \frac{2}{3}$  [207] tandis que McMillan prédit un  $1 < \eta < 3$  selon l'importance de la localisation, des IEE et de l'écrantage [40].
- **Les systèmes fortement corrélés dits "critiques" :  $\nu\eta = 1$**  [208]. Il s'agit de transitions de Mott associées à de fortes interactions électron-électron. On retrouve principalement des oxydes ou des métaux de transitions.

Nous pouvons *a priori* placer le diamant dopé au bore dans la première catégorie. Les exposants que nous avons estimés sont plus petits que ce qui est généralement attendu dans ce type de système. Toutefois, l'exposant  $\nu$  se trouve cohérent avec les prédictions de Chayes et al. [207] ( $\nu \geq \frac{3}{2}$ ) tandis que  $\eta \sim 2$  se situe bien dans l'intervalle introduit par McMillan.

Les exposants critiques, inférieurs à ce qui est attendu, semblent donc en accord avec certaines prédictions. Toutefois, Belitz et al. montrent que lorsqu'on s'éloigne de la concentration critique, des corrections logarithmiques doivent être appliquées à la loi d'échelle (équation 5.44b p. 319 [206]). Elle se traduisent par l'estimation d'un " $\nu$  effectif" pouvant être inférieur à 1. Dans de tels cas, on ne s'attend à observer de renormalisation pour aucun des paramètres ( $N=N_{Hall}$ ,  $A$  et  $B$  sont constants etc.). Afin d'évaluer si nous sommes dans ce cas de figure, nous avons analysé en 4.14 a) la dépendance en dopage de la conductivité mesurée à 150 K. A cette température, en effet, les corrections quantiques à la conductivité sont beaucoup moins importantes (nous avons estimé qu'elle ne disparaissaient entièrement qu'au dessus de 500K).

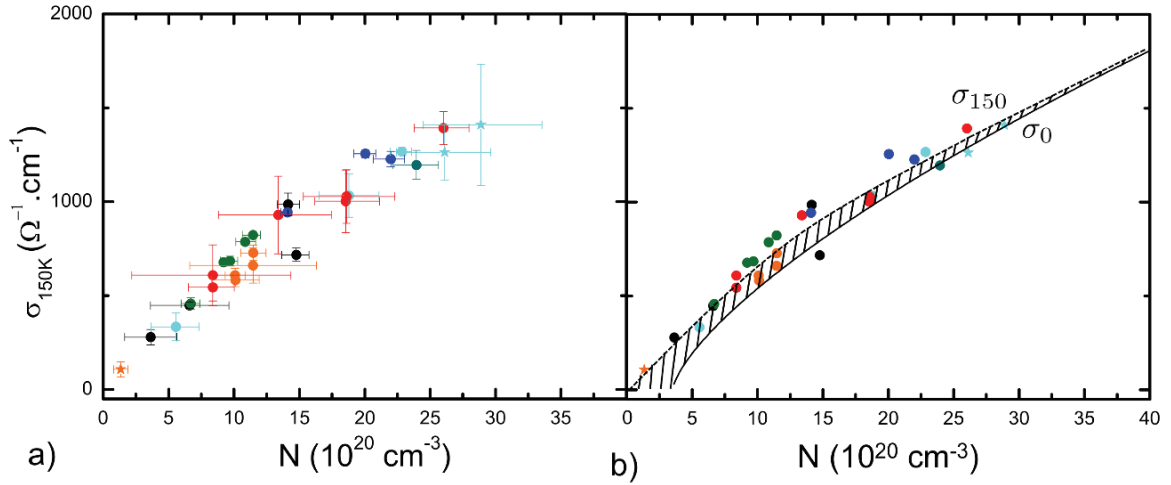


FIGURE 4.14 – a) Conductivité à 150 K en fonction de la concentration de porteurs. b) Mêmes données. La courbe noire correspond à la loi d'échelle appliquée à  $\sigma_0(N)$ . La courbe discontinue est un guide pour le yeux. Elle permet de visualiser l'évolution de  $\sigma_{150K}$ . La zone hachurée représente la correction à apporter sur  $\sigma_{150K}$  pour retrouver  $\sigma_0$ .

On constate que  $\sigma_{150K}$  est proportionnelle à la concentration de porteurs jusqu'à environ  $15\text{-}20 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Si on assimile cette conductivité à celle de Drude (nous venons de voir que ce n'était pas tout à fait le cas), on doit avoir  $\sigma(N) = Nq\mu$ . Or, en observant à nouveau la figure 4.7 de la section 2.17, la mobilité semble bien constante avec  $N$  dans cette gamme de dopage.

La loi d'échelle déduite du comportement de  $\sigma_0(N)$  est reportée en noir sur la figure 4.14 b). On constate bien que lorsque l'on s'éloigne de la TMI, donc pour de forts  $N$ , on tend vers un comportement classique de Drude;  $\sigma_0 \simeq \sigma_{150K}$ . L'écart par rapport au Drude ne semble significatif qu'en dessous de  $N \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Or, cette zone n'est que faiblement échantillonnée. Il est donc possible qu'une loi d'échelle d'exposant  $\nu \sim 1$  décrive la dépendance en  $N$  des échantillons de conductivité inférieure à  $500\text{-}600 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Au delà, une correction logarithmique permettant de raccorder la loi d'échelle à celle de Drude abaisse l'exposant à 0,7. Il en va de même pour  $A$  qui ne devrait augmenter qu'à la limite basse de la fenêtre étudiée. Les mesures historiques de Klein et al. [63] peuvent être modélisées sur des gammes de dopages bien plus

grandes que les nôtres. Ces observations nous amènent donc à penser que leur estimation d'un exposant  $\nu$  en parfait accord avec les estimations théoriques n'est peut être que fortuit.

#### 4.5.3 Cas des échantillons les plus fins

Les  $\sigma(T)$  de certaines de nos couches les plus fines, reproduites figure 4.15, ne peuvent pas être modélisées convenablement avec l'équation 4.3. Il se peut qu'elles présentent un crossover dimensionnel en température. Ces deux couches ont des épaisseurs d'environ 10 nm, c'est à dire de l'ordre de grandeur de  $L_\phi$  et  $L_T$  à 10 K. On peut calculer qu'elles deviennent toutes deux bi-dimensionnelles du point de vue des corrections (localisation faible et IEE) pour des températures  $<30$  K.  $\sigma$  doit alors dépendre logarithmiquement de la température. Comme on peut le voir, une telle dépendance peut être observée pour  $d_\perp=9$  nm mais est difficile à voir sur l'autre échantillon.

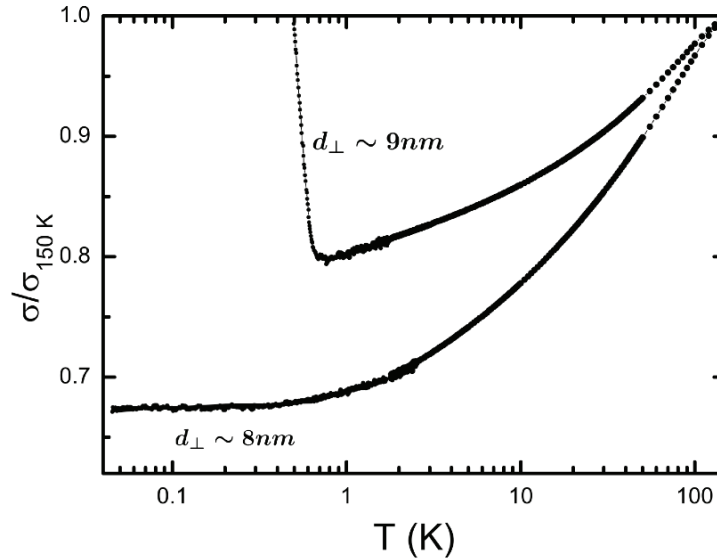


FIGURE 4.15 – Conductivité renormalisée de deux échantillons à basse température. Les couches de 8 et 9 nm présentent possiblement des dépendances logarithmiques en dessous de 5 K. La saturation de la conductivité à  $T < 1$  K réduit la gamme sur laquelle la dépendance logarithmique peut être décelée.

On constate, ici encore, qu'en dessous de 1 K, lorsque l'échantillon n'est pas supraconducteur, la conductivité s'écarte d'une dépendance logarithmique pour saturer vers une valeur finie et non nulle à 0 K.

Nous avons affaire ici, à un système métallique et bi-dimensionnel du point de vue des interactions et de la localisation faible. Or, les théories que nous avons introduites dans le chapitre 1 aboutissent toutes deux à une même prédiction, à savoir qu'il ne peut exister de métal bi-dimensionnel réel à  $T=0$  K ; la présence de désordre, ou d'interactions Coulombiennes, même très faibles, aboutissent obligatoirement à une localisation des fonctions d'ondes électroniques pour des dimensions inférieure à 3. Toutefois, plusieurs métaux 2D ont été observés expérimentalement

et sur des systèmes très différents ; des systèmes dits "propres" tels que les MOSFETs de Si [209], [210], les hétérostructures (p-SiGe [211] [212], p-GaAs/AlGaAs [213] [214], n-GaAs/AlGaAs [215] ou n-AlAs [216]) mais aussi, plus récemment dans des couches fines de métaux "intrinsèquement désordonnés" (a-MoGe [217], NbSi [204], [205]) ou "artificiellement désordonnés" (particules de Nobium sur films d'or [218], ou particules d'étain sur graphène [219]). Plusieurs théories ont été élaborées pour expliquer ces observations. L'idée de base est que, pour présenter des fonctions délocalisées, un système désordonné de basse dimension doit pouvoir être "stabilisé" par des interactions (supraconductivité, interactions spin-orbite ou interactions Coulombiennes). Pour finir, on peut ajouter que des tentatives de dopage par effet de champ avec l'utilisation de liquide ionique pour induire une transition isolant-supraconducteur ont été entreprises récemment par le laboratoire du NIMS, en collaboration avec l'Université de Waseda à Tokyo [76] [220]. Si aucune transition supraconducteur n'a été observée jusqu'à 0,4 K pour les plus fortes tensions de grilles (épaisseur de la couche déplétée d'environ 2 nm), des résistances carrées très peu dépendantes de la température et de l'ordre de quelques 60 k $\Omega$ / $\square$  sont présentées. Malheureusement, aucun agrandissement du comportement à très basse température n'est fourni. Des mesures similaires ont été menées à l'Institut Néel en collaboration avec S. Ono du CRIEPI de Tokyo. Elles montrent une saturation de la résistance à basse température pour des  $R_{\square}$  de 10 k $\Omega$ / $\square$  pouvant indiquer la présence d'un état métallique.

## 4.5.4 Bilan :

Grâce aux mesures de transport effectuées sur nos couches à plus basses températures, nous avons pu voir que, contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature, l'onset de la supraconductivité ne coïncide pas avec la transition métal-isolant. L'interprétation des conductivités extrapolées à 0 K et des corrections quantiques à la conductivité de Drude en terme de loi d'échelle de la TMI nous a permis d'estimer les deux exposants critiques  $\nu \sim 0,7 \pm 0,1$  et  $\eta \sim 2,2 \pm 0,2$ . Ces derniers sont proches de ce qui est attendu pour des systèmes faiblement corrélés. Toutefois, nous avons montré que la majorité des échantillons mesurés se trouve suffisamment loin du point critique de la TMI pour être possiblement situés dans une zone de "crossover" entre la zone de renormalisation (pour  $N \lesssim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) et celle correspondant à un comportement classique de Drude (pour  $N \gtrsim 20^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). Ceci aurait pour conséquence d'abaisser les exposant  $\nu$  et  $\eta$  effectivement mesurés. Nous avons également pu estimer la concentration critique de porteurs de la TMI à environ  $3\text{-}4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

L'état métallique et non supraconducteur, que nous avons mis en évidence entre  $N_c \simeq 3\text{-}4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $N_{c,s} \simeq 1,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  reste peu commun puisqu'il présente une saturation de la conductivité en dessous de 1K et ce, quelque soit la concentration ou la dimension de la couche. Nous ne pouvons écarter strictement la piste d'un artefact expérimental, dont l'origine pourrait être liée notamment à une inhomogénéité de dopage de la couche. Un effet similaire a toutefois été observé dans des couches minces de NbSi aux abords de la transition supraconducteur-isolant, mais reste pour l'heure inexpliqué.

Enfin, certaines de nos couches de diamant les plus fines présentent une dépendance en température de la conductivité caractéristique d'un système bi-dimensionnel du point de vue des corrections quantiques. L'existence d'un métal 2D, d'abord "interdite" par les théories de transition électroniques a été mise en évidence dans de nombreux systèmes mais reste encore débattue.

## 4.6 Etat supraconducteur

La phase supraconductrice, que nous nous attacherons à décrire dans cette partie, apparaît sur nos couches à des températures inférieures à 3K. Pour des raisons qui ont été abordées dans le chapitre précédent, il nous a été impossible de synthétiser une série en épaisseur de couche supraconductrices et de dopage constant. Nous verrons toutefois qu'il est possible d'en reconstituer de nouvelles *a posteriori* parmi l'ensemble des échantillons élaborés. Nous tenterons ainsi de caractériser indépendamment l'influence du dopage et de l'épaisseur des couches sur la température critique de transition.



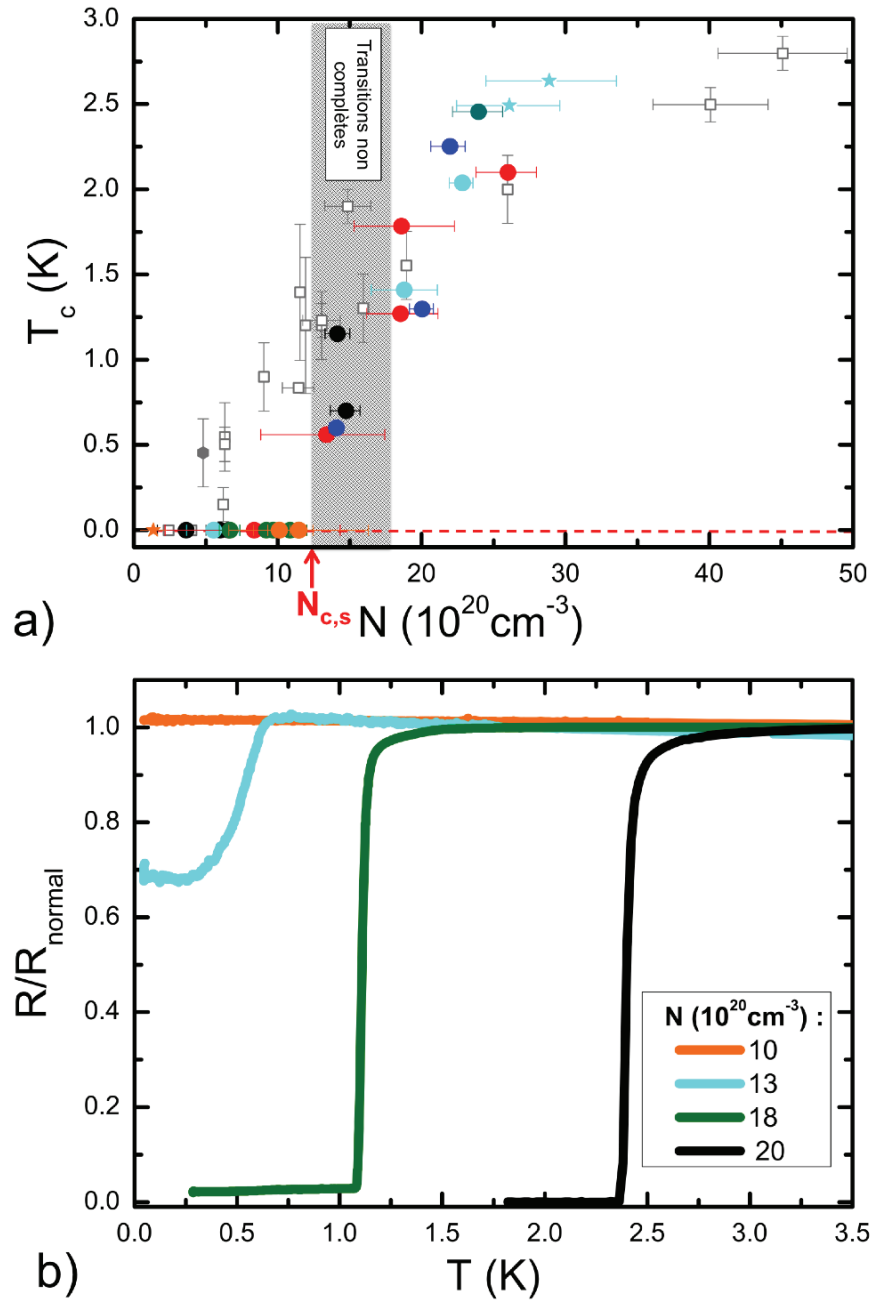


FIGURE 4.16 – a) Evolution de la température critique de nos échantillons avec la concentration de porteurs. Les points gris correspondent à la série historique de Klein et al. [63]. b) Résistance renormalisée en fonction de la température pour plusieurs valeurs de dopage.

### 4.6.1 Evolution de la $T_c$ avec le dopage

La figure 4.16 a) représente l'évolution de la  $T_c$  des échantillons en fonction de la concentration de bore mesurée par effet Hall. La  $T_c$  est définie comme la température pour laquelle la résistance de l'échantillon se situe à 90% de sa résistance à l'état normal.

Comme mentionné dans la section 4.4, l'évolution de  $T_c$  avec N se trouve en désaccord avec les mesures historiques de Kawano et al. [68] ou de T. Klein et al. [63] présentées par des symboles ouverts gris à titre de comparaison. Nous observons en effet, pour une certaine gamme de dopage, un état métallique et non supraconducteur à très basse température. Cet état métallique a été discuté ci-dessus et un exemple est présenté dans la figure 4.16 b)(trait orange).

L'apparition de la supraconductivité se situe aux alentours de  $1,2 \cdot 10^{21} \pm 0,2 \text{ cm}^{-3}$  c'est à dire environ **0,7%at**. Au dessus de cette valeur, et jusqu'à environ  $1,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , les échantillons ne transitent pas entièrement. Un exemple est présenté en bleu figure 4.16 b). Il est également intéressant de constater qu'aucune transition se déclenchant en dessous d'une température de 0,5 K n'a été observée. Au delà de  $1,7 \cdot 10^{21} \pm 0,1 \text{ cm}^{-3}$  soit environ 1% at. l'ensemble des échantillons mesurés présentent une transitions complète et franche (sauf exceptions qui seront abordées dans la section 4.6.5.2) ; la largeur de la transition, que l'on peut définir comme l'écart  $\Delta T$  entre la valeur de la résistance à 90% et 10% de la transition, est inférieure à 0,1 K. Ceci, ainsi que l'absence de palier sur  $R(T)$  indique une bonne homogénéité du dopage à l'échelle des croix de Hall.

Comme nous l'avons dit, cet état métallique et non supraconducteur n'a jamais été mentionné dans la littérature. L'institut Néel a été le premier, en 2004, à réaliser une étude complète du diagramme de phase du diamant monocristallin et à faire état d'une coïncidence entre la TMI et l'apparition de la supraconductivité ([97] puis [100]). Cette observation a été confirmée plus tard par l'ajout de nouveaux échantillons, élaborés par P. Achatz et décrits en 2007 par Klein et al. [63]. En 2010, l'Université de Waseda à Tokyo en collaboration avec le NIMS de Tsukuba propose un diagramme de phase similaire sur des échantillons de diamant d'orientation (100) et (111) [68] (cf. figure 1.18 du chapitre 1).

Devant la singularité de nos résultats et au vu de ce qui semble être un scénario robuste et établi, il convient de discuter plus en détail des spécificités expérimentales de notre approche du problème vis à vis des études mentionnées.

**Une géométrie maîtrisée ;** La première particularité de notre étude est d'avoir réalisé nos mesures de transport sur des croix de Hall *méso-structurées*. Les mesures entreprises par le passé au sein de l'équipe grenobloise se faisaient par le biais de laque d'argent ou après simple évaporation et recuit de contacts métalliques. Nous avons vu, dans les sections 4.3.1 et 4.5, qu'une maîtrise de la géométrie du passage des lignes de courant était essentielle pour obtenir de bonnes valeurs de la conductivité. Il en va de même de la supraconductivité pour laquelle, l'estimation de la  $T_c$  est fortement dépendante de l'homogénéité du dopage. Il suffit, en effet, d'un unique chemin de percolation pour mesurer une chute de la résistance aux bornes des contacts. Or, comme le montre la figure 4.17, nous avons observé, sur les échantillons situés au-dessous

de la limite de solubilité, *une diminution systématique de la  $T_c$  après méso-structuration*. Nos croix de Hall sont majoritairement situées au centre des échantillons. Or, cette zone centrale est, nous l'avons vu, plus faiblement dopée que la périphérie. L'affaiblissement de  $T_c$  après isolation des pistes va donc en ce sens. Ainsi, nos mesures de  $T_c$ , qu'elles aient été effectuées en laque d'argent ou sur barres métalliques non isolées du reste de la couche (cas de l'échantillon présenté en vert dans la figure 4.4) se trouvent, à l'exception de quelques échantillons, *en accord avec les points historiques*. Enfin, une cartographie des  $T_c$  réalisées sur deux échantillons proches de la transition normal-supraconducteur et présentés comme métalliques sur la figure, révèlent la présence de transitions non complètes sur certaines croix situées en périphérie de l'échantillon, les autres étant toutes métalliques.

En ce qui concerne l'étude menée par Kawano et al. [68], aucune indication n'est donnée quant à la géométrie ou au procédé de fabrication des croix de Hall. Nous ne pouvons donc pas proposer de comparaison avec nos mesures.

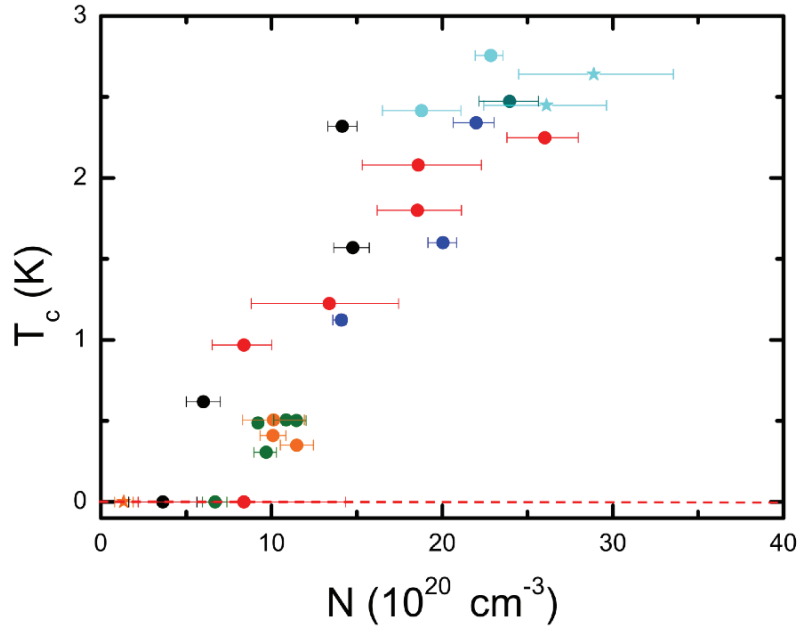


FIGURE 4.17 – Dépendance en dopage des  $T_c$  mesurées par laque d'argent. Les concentrations correspondent à celles mesurées par effet Hall après lithographie et méso-structuration.

**Une concentration de porteurs mesurée par effet Hall ;** Dans la figure 4.16 a) la  $T_c$  est exprimée en fonction de la quantité de porteurs obtenue par effet Hall. Nous avons montré, qu'en dessous de la limite de solubilité, cette valeur est en bon accord avec les concentrations de dopants déduite du SIMS. Ce n'est plus le cas à très lourds dopages. Notons qu'une étude RMN menées par Mukuda et al. [192] sur des échantillons polycristallins supraconducteurs montre que seuls les atomes de bore en substitution sont impliqués dans la supraconductivité.

La présence d'une quantité importante de bore non actifs au delà de  $4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  a été relevée

*a posteriori* sur les profils SIMS de certains échantillons historiques élaborés au laboratoire (cf. partie 3.4.3.3 du chapitre 3). Or, ces derniers sont reportés en fonction de  $N_{SIMS}$  dans le diagramme de phase 4.16 (points gris) ce qui explique la "saturation" de la  $T_c$  à mesure que le dopage augmente.

**Un effet d'épaisseur ?** Si les épaisseurs de nos couches sont majoritairement inférieures à  $1\mu m$ , celles de la série historique dépassent tous le micromètre. Aucune valeur n'est donnée dans l'article de Kawano et al. [68]. Le profil SIMS d'un des échantillons de la série est toutefois présenté dans ce travail et indique une épaisseur de 760 nm.

Il convient donc de s'interroger sur les conséquences d'une diminution de l'épaisseur des couches sur la température de transition. L'augmentation du désordre effectif par le biais d'une réduction de la dimensionnalité constitue, en effet, l'expérience centrale de l'étude de la transition Supraconducteur-Isolant.

Nous dédions la section 4.6.3 à l'influence de  $d_{\perp}$  sur  $T_c$ .

#### 4.6.2 Une supraconductivité conventionnelle ; modèle BCS

Nos travaux présentent un onset de la supraconductivité  $N_{c,s}$  ainsi qu'une dépendance de  $T_c$  avec le dopage qui diffère de ce qui est reporté dans la littérature. Nous comparerons ici nos points expérimentaux aux différents calculs *ab initio* appliquant un formalisme BCS au diamant.

##### 4.6.2.1 Comparaison avec les calculs *ab initio* :

La figure 4.18 a) présente les constantes de couplages électron-phonon issues de la littérature. Ces valeurs sont calculées par deux méthodes différentes ; une approche VCA ("Virtual Crystal Approximation") [51],[106], [221] et une autre dite de "Supercell" [92], [105]. Les points en noirs correspondent aux  $\lambda_{e-ph}$  calculées à partir des données expérimentales en utilisant la formule de Mc Millan modifiée :

$$T_c = \omega_0 e^{\frac{-1}{\frac{\lambda_{e-ph}}{1+\lambda_{e-ph}} - \mu^*}} \quad (4.9)$$

Pour la fréquence moyenne  $\omega_0$ , nous avons utilisé une valeur constante de  $1200 \text{ rad.s}^{-1}$ . En toute rigueur, cette dernière doit diminuer avec le dopage ( $1292 \text{ rad.s}^{-1}$  pour du diamant intrinsèque et  $1077$  pour un dopage de 3% [51]). Cette évolution n'est cependant pas significative et aurait tendance à distordre très légèrement la série en abaissant les points de basses concentration et augmentant les autres. Il est possible de reproduire des  $\lambda_{e-ph}$  en bon accord avec la littérature, moyennant l'utilisation de  $\mu^* = 0,03$ .

Un raisonnement inverse a été appliqué pour la figure 4.18 b). Ici, nos  $T_c$  sont comparées à celles de la littérature calculées à partir des  $\lambda_{e-ph}$  à l'aide des mêmes paramètres.

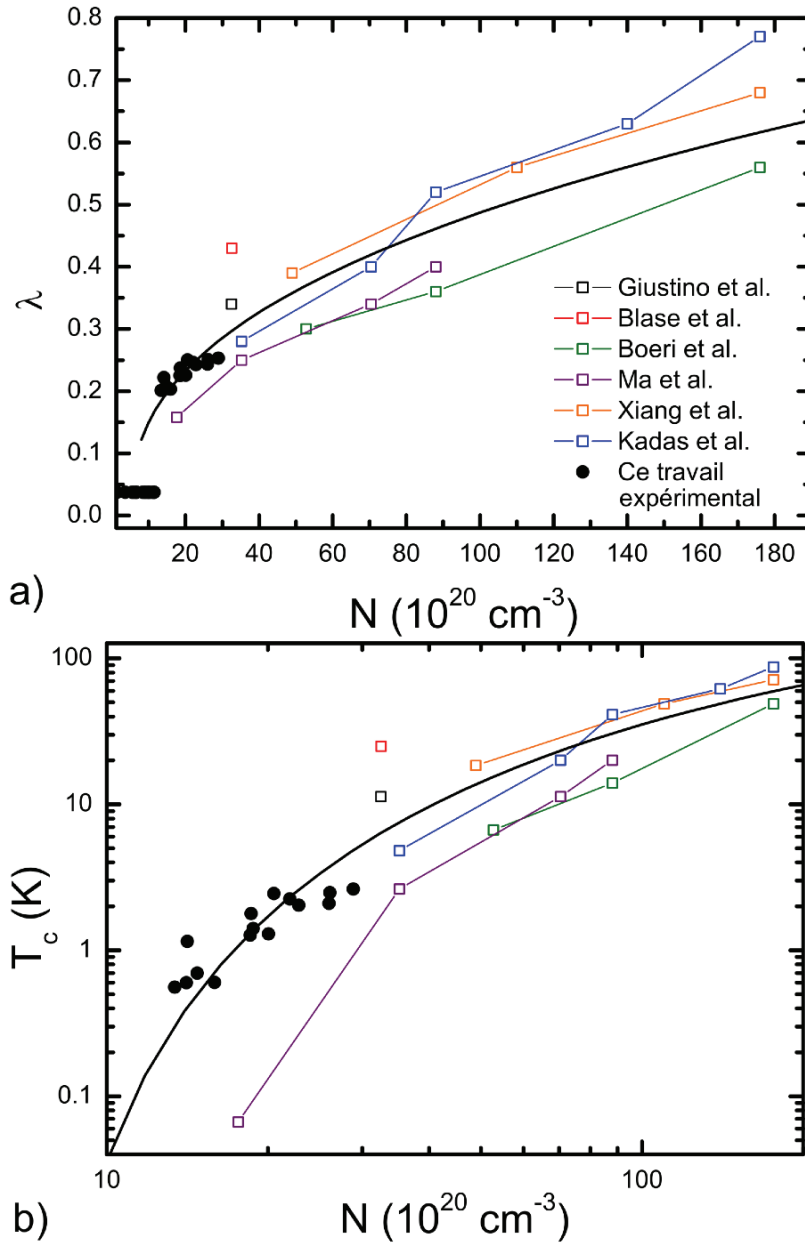


FIGURE 4.18 – a) Comparaison des constantes de couplage électron-phonon déduite des mesures expérimentales avec celles prédites par les calculs *ab initio* [120],[92], [51], [105], [106]. La courbe noire représente une valeur moyenne estimée à partir des données théoriques. b) Même raisonnement avec  $T_c(N)$  présenté en échelle log-log.

Nous pouvons émettre plusieurs remarques vis à vis de ces figures. La première est qu'en supposant un potentiel de Coulomb écranté constant d'environ 0,03, la théorie reproduit assez bien les points expérimentaux. La dépendance en concentration de la  $T_c$  ne présente plus cette loi de puissance caractéristique mais une dépendance exponentielle, plus en accord avec les prédictions BCS. Ainsi, aucune renormalisation de  $\mu^*$  à l'approche de la TMI n'est plus nécessaire pour modéliser nos résultats (cf. partie 1.4.3.3 du chapitre 1). Il convient cependant de remarquer que la valeur de 0,03 reste très faible et ce, d'autant plus, que l'effet de retard dû à l'écrantage reste négligeable ( $\mu \rightarrow \mu^*$ ). Si le potentiel de Coulomb, doit s'annuler à la TMI, nous avons constaté dans la section 4.5 que la renormalisation de la densité d'état n'intervenait pas au dessus de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  c'est à dire dans les gammes de dopages considérées ici. Ceci semble donc ne pas aller dans le sens d'une faible valeur de  $\mu$ . Pour des questions de temps de calcul, très peu de données théoriques sont disponibles aux faibles concentrations. Les points présentés semblent toutefois indiquer la présence d'un état supraconducteur jusqu'à la TMI que nous n'avons pas observé. Encore une fois, l'état métallique situé entre 4 et  $10 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  n'est pas en accord avec les prédictions BCS.

#### 4.6.2.2 Comparaison avec le Silicium :

Les travaux menés à l'Institut Néel sur des couches de silicium lourdement dopées au bore [126], [127] ont montré que la dépendance de la  $T_c$  avec le dopage présentait des similitudes avec celle du diamant. Il est donc intéressant de comparer à nouveau son diagramme de phase à la lumière de nos nouveaux résultats. Dans le cas du Si :B, la concentration critique  $N_{c,s}$  dépend de l'épaisseur des couches (voir partie 1.5 du chapitre 1). Nous avons donc reporté, dans la figure 4.19, trois séries représentatives d'épaisseurs respectives 210, 80 et 30 nm.

A l'image du diamant, le Silicium présente des températures critiques bien supérieures à celles prédites par la théorie BCS et présentées en noir. Alors qu'il ne devrait pas être supraconducteur avant  $N \sim 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , des  $T_c$  non nulles sont mesurées dès  $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Dans ce système, la TMI se situe à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ce qui exclu de fait l'idée que la supraconductivité soit renforcée par l'affaiblissement de l'écrantage du fait de la diminution de la densité d'état à l'approche de la transition.

Enfin, il est encore plus étonnant de constater que, pour les concentrations de l'ordre de 5 à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ; le silicium est supraconducteur tandis que le diamant ne l'est pas.

#### 4.6.3 Evolution de la $T_c$ avec l'épaisseur

Une explication possible de la différence observée entre le diagramme de phase de nos échantillons et ceux de la littérature réside dans un possible effet de l'épaisseur sur la phase supraconductrice. Cette dernière est prise en compte dans la figure 4.20 qui répertorie la  $T_c$  de chaque échantillon en fonction de son niveau de dopage et de son épaisseur.

Chaque couleur correspond à un intervalle de température. Les lignes de niveaux sont déduites d'une interpolation linéaire entre les points expérimentaux. On constate que les bandes de couleurs restent horizontales ce qui indique qu'il ne semble pas y avoir de diminution de la  $T_c$  avec l'épaisseur. Cette conclusion se trouve, de nouveau, en désaccord avec la littérature.

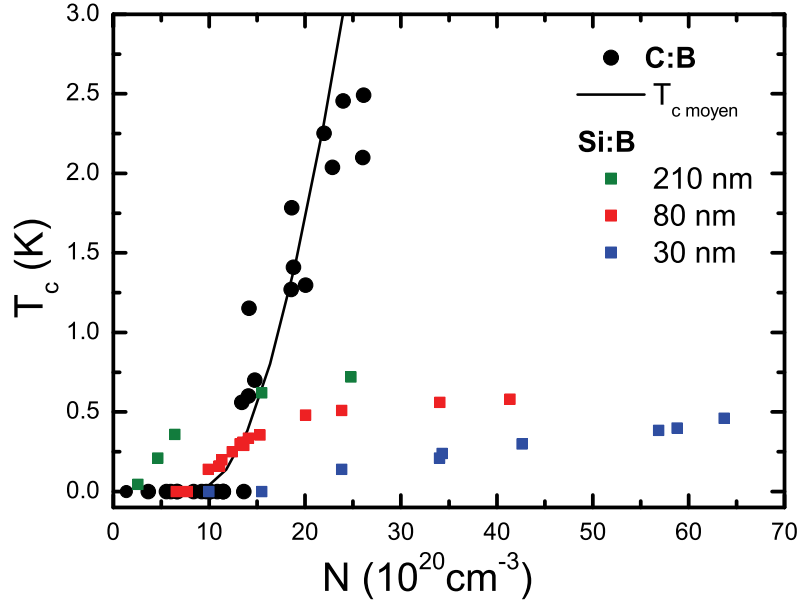


FIGURE 4.19 – Dépendance en dopage des températures critiques du diamant et du silicium. La  $T_c$  de Si :B étant dépendante de l'épaisseur (cf section 1.5 du chapitre 1), nous avons présenté 3 séries d'épaisseurs respectives 210, 80 et 30 nm.

Nous avons en effet déjà discuté dans le chapitre 3 (voir figure 3.38) de l'étude de Kitagoh et al. sur l'influence de l'épaisseur sur le taux d'incorporation de bore dans la phase solide [133]. Les auteurs présentent également une étude complète des températures critiques associées à chaque série. Ces dernières sont présentées dans la figure ci-contre.

Leurs conclusions sont les suivantes :

- Les échantillons d'orientation (100) présentent une augmentation soudaine de [B] au dessus de  $2\mu\text{m}$  (ce que nous soupçonnons d'être une "transition morphologique" ; voir la discussion correspondante à l'image 3.38 de la section 3.4.4.2 du chapitre 3). La diminution de  $T_c$  avec l'épaisseur est donc expliquée par une évolution du dopage.
- La concentration de bore est "quasi-constante" pour l'orientation (111) (elle passe de  $5$  à  $9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). L'augmentation de la  $T_c$  avec l'épaisseur s'explique par un effet des

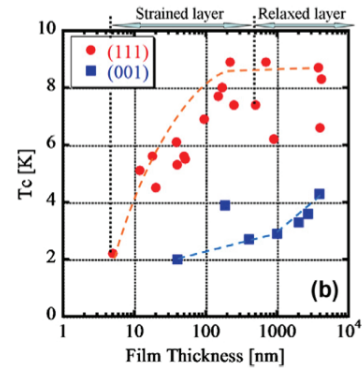


FIGURE 4.21 – Evolution de la  $T_c$  avec l'épaisseur mesurée par Kitagoh et al. sur les deux séries d'orientation (100) et (111) [133].

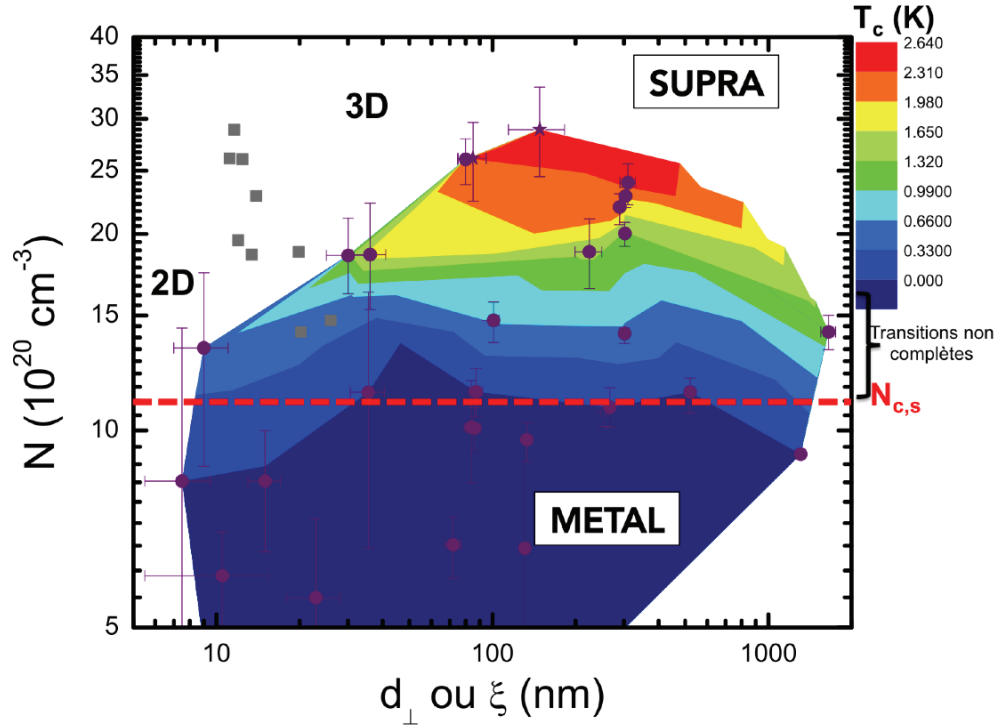


FIGURE 4.20 – Cartographie des températures critiques de transition des couches en fonction de leur épaisseur et du dopage (dédit de l’effet Hall). Les points en violet représentent les échantillons. Les points gris correspondent aux longueurs de cohérence  $\xi$  déduites du diagramme de phase de certains échantillons.

contraintes. La saturation, observée au dessus  $\sim 150$  nm, correspond à une relaxation de ces dernières.

Nous observons une évolution similaire de  $T_c$  avec  $d_{\perp}$  dans nos deux premières séries. Cette coïncidence est encore plus flagrante si on regarde ces mêmes séries avant méso-structuration ; la série n°3 est alors encore supraconductrice tandis que la n°1 est plus fournie (voir tableau 3.7).

Les  $T_c$  de nos trois premières séries en épaisseur, mesurées par des contacts en laque d’argent, sont présentées figure 4.22 pour comparaison.

Dans notre cas, la saturation des  $T_c$ , observée au delà de 150 nm, peut être attribuée de façon certaine à la variation de la concentration de porteurs du fait du transitoire d’incorporation du bore (voir chapitre 3).

Il est étonnant d’observer que la saturation des  $T_c$  s’observe à la même épaisseur pour nos échantillons et ceux de la série (111) des auteurs de l’article. Ceci pourrait nous indiquer que le mécanisme à l’origine du transitoire de bore est de même nature et, possiblement, commun aux croissances dopées effectuées dans des réacteurs de type NIRIM.

Rappelons qu’une réduction de la  $T_c$  a été observée dans le cas du silicium dopé au bore. Comme on peut le voir dans la figure 4.23, la dépendance de cette température avec  $d_{\perp}$  est de



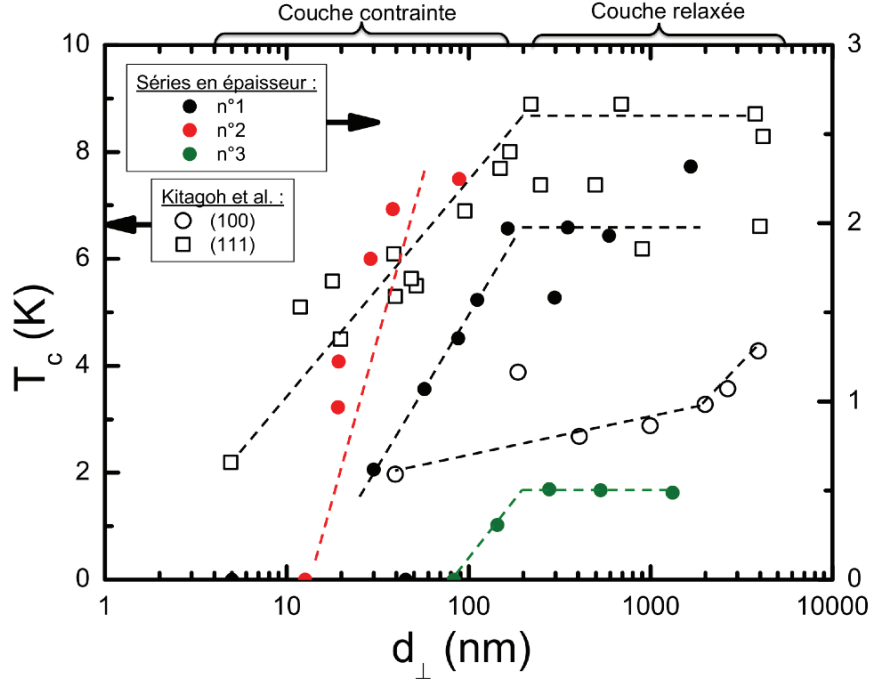


FIGURE 4.22 – Evolution de la  $T_c$  avec l'épaisseur de plusieurs séries de couches dopées au bore. Les symboles ouverts correspondent aux mesures de Kitagoh et al. [133] selon les orientations (100) et (111). Les autres points correspondant aux deux premières séries en épaisseurs de ce corpus.

même forme (dépendance en  $1/d_{\perp}$  avec diminution de  $T_c$  en dessous d'environ 150 nm) que celle qui a été rapporté dans le diamant par Kitagoh et al. [133] et que nous avons mesuré sur nos "séries en épaisseurs" à dopage non constant. Au vu des épaisseurs des couches considérées, il n'y a pourtant, *a priori*, aucune raison d'observer un tel phénomène. En effet, deux théories peuvent être invoquées pour expliquer un abaissement de  $T_c$  de la sorte :

- Un effet géométrique. Cette théorie a été mise en place par Naugle [222] puis repris par Simonin [223]. Elle explique la diminution de la  $T_c$  en incorporant un terme de surface à l'équation de Ginzburg-Landau. La diminution de  $T_c$  avec  $d_{\perp}$  prend la forme  $T_c = T_{c,0}(1 - \frac{d_{\perp}}{d_{\perp,c}})$ .  $T_{c,0}$  et  $d_{\perp,c}$  sont respectivement la température critique des couches épaisses pour lesquelles aucun effet de géométrie n'intervient ainsi que l'épaisseur critique pour laquelle la supraconductivité apparait. Les points expérimentaux (Si :B [128] et C :B [133]) peuvent être qualitativement reproduits. Toutefois, les épaisseurs critiques déduites de modèles sont bien trop élevées (environ 25 nm pour les deux séries représentées et 5 nm pour les couches étudiées par Kitagoh et al. [133]). L'épaisseur critique théorique est en effet liée à la longueur d'écrantage de Thomas-Fermi et est de l'ordre de quelques dizaines d'Angström dans les deux systèmes. Cette théorie stipule en effet que  $d_{\perp,c}$  ne doit pas dépendre du dopage, ce qui n'est le cas ni dans le Si :B ni dans ce qui est présenté par Kitagoh et al. [224], [133].

- Un affaiblissement de la supraconductivité du fait du désordre. Encore une fois, l'évolution de  $T_c$  peut être qualitativement expliquée par cette théorie élaborée par Finkel'stein [129]. Cette dernière s'applique aux couches fortement désordonnées (limite sale) et pour lesquelles  $d_{\perp} < \ell$ . Ce qui n'est pas le cas du Si :B pour lequel le  $k_F \ell \sim 10$  ni celui du C :B, pour lequel aucune des couches présentée par Kitagoh et al. n'a une épaisseur inférieure à 5-10 nm.

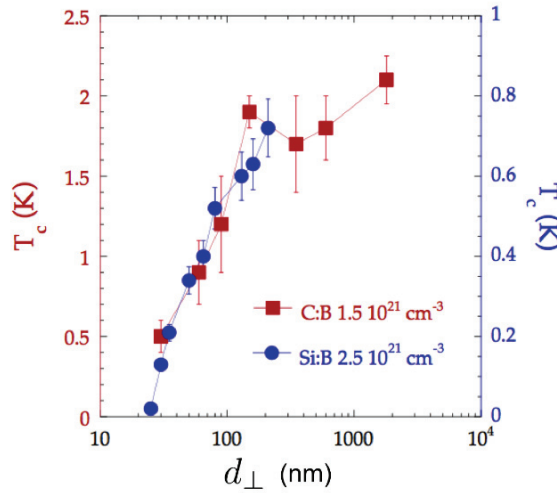


FIGURE 4.23 – Dépendance en épaisseur de la  $T_c$  d'une série de couches de Silicium dopées à  $2,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et de la série en épaisseur n°1 mesurée avec des contacts en laque d'argent.

#### 4.6.4 Evolution de $T_c$ avec le champ magnétique

##### 4.6.4.1 Caractéristique générale

L'application d'un champ magnétique perpendiculaire à la couche supraconductrice entraîne une diminution de la température critique (voir insert de la figure 4.24). Les mesures de  $R(T)$  permettent d'avoir accès au diagramme  $H_{c,2}(T)$  présenté ci-dessous. La pente du diagramme pour les échantillons considérés ici (dopage de plus de  $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) se situe entre 1,1 et 1,4  $\text{T.K}^{-1}$ .

L'allure du diagramme de phase  $H_{c,2}(T)$  permet de sonder plusieurs propriétés du supraconducteur. Il est possible en particulier de remonter à la valeur du  $k_F \ell$  ainsi qu'à la longueur de cohérence du système.

##### 4.6.4.2 Calcul des longueurs caractéristiques

**Le paramètre de Ioffe et Regel  $k_F \ell$**  Dans le cas simple où les électrons (ou trous) condensés en paires de Cooper proviennent tous de la même bande de conduction, la théorie de Ginzburg-Landau permet de relier la pente à l'origine du diagramme de phase  $H_{c,2}(T)$  à la

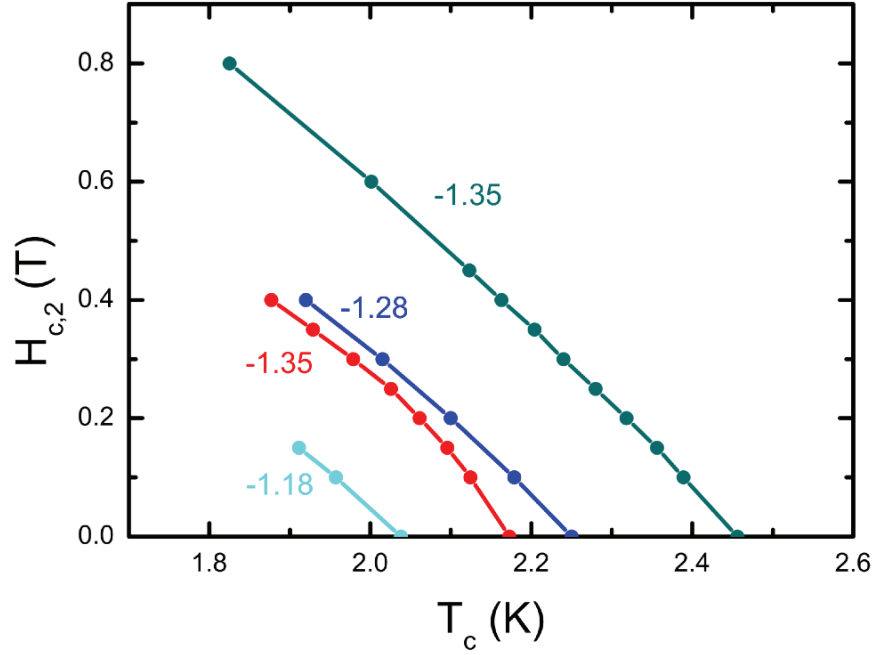


FIGURE 4.24 – Diagramme de phase  $H_{c,2}(T)$  d'échantillons dopés à plus de  $2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

valeur du  $k_F \ell$ . La relation en limite sale est la suivante :

$$\mu_0 \frac{H_{c,2}(T=0)}{T_c} = \frac{3m^* \phi_0 1,76 k_B (1 + \lambda_{e-ph})}{2\pi \hbar^2} \cdot \frac{1}{k_F \ell} \quad (4.10)$$

Dans notre cas, 3 bandes participent à la conduction. Si elles ne sont pas couplées entre elles toutefois, il est possible d'estimer la valeur de la pente associée à chaque sous-bande. La pente mesurée expérimentalement correspond alors à la plus grande des trois.

Dans la section 4.5.1, nous avons estimé un  $k_F \ell$  situé entre  $\sim 1,4$  et  $\sim 1,75$  pour la gamme de dopage qui nous intéresse ici ( $N \geq 2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). Les pentes sont donc de l'ordre de  $0,4 \pm 0,4 \text{ T.K}^{-1}$  pour  $m_{ih}^*$  et  $1 \pm 0,1$  pour  $m_{hh}^*$ . Compte tenu des incertitudes que nous avons sur les valeurs de  $k_F \ell$  et de  $m_{ii}^*$ , ce dernier intervalle présente un accord satisfaisant avec les pentes que nous avons effectivement mesurées.

#### Longueur de cohérence $\xi$

En limite sale, la valeur du champ critique à  $T=0$  permet d'accéder à la longueur de cohérence  $\xi = \sqrt{\xi_0 \ell}$  [225], [226] ;

$$\xi = \sqrt{\xi_0 \ell} = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi H_{c,2}(T=0)}} \approx \frac{16[nm]}{\sqrt{T_c}} \quad (4.11)$$

$H_{c,2}(T=0)$  a été calculé en prenant l'ordonnée à l'origine de la pente. Les valeurs obtenues sur certains de nos échantillons sont présentées en gris dans la figure 4.20. Elles sont de quelques

dizaines de nanomètres. Le libre parcours moyen étant d'environ 0,5 nm pour ces dopages, on peut estimer la longueur de corrélation intrinsèque  $\xi_0 \simeq \frac{500[nm]}{T_c}$ . Cette valeur se trouve en accord avec la valeur théorique de  $\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta} = \frac{\hbar^2 k_F}{m^* \pi 1,76 k_B T_c}$  que l'on peut estimer à partir de la largeur du gap mesurée par STM par Sacépé et al. [102]. La longueur de pénétration de London étant de l'ordre de 100 nm on a bien  $\xi_0 > \lambda_L$ ; le diamant devrait être un supraconducteur de type I. Toutefois, avec  $\xi_0$  et  $\ell$ , on peut calculer  $\lambda = \lambda_L \sqrt{\frac{\xi_0}{\ell}} \simeq \frac{4000}{T_c}$ . On a  $\lambda > \xi$ , le diamant devient donc supraconducteur de type II du fait du désordre.

Dans le cas où  $d_\perp \leq \xi$ , la couche est bidimensionnelle du point de vue de la supraconductivité. La comparaison des paramètres que nous venons de calculer avec les longueurs caractéristiques de nos couches *supraconductrices* nous montrent que ;

$$\frac{1}{k_F} \lesssim \ell < \xi, L_\phi(10K), L_T(10K) \leq d_\perp \quad (4.12)$$

Les couches supraconductrices que nous étudions sont donc des supraconducteurs de type I, devenus de type II du fait du désordre. Elles sont proches de la limite  $k_F \ell \sim 1$  et présentent des corrections à la conductivité du fait des interactions électron-électron et de la localisation faible. La plupart de nos couches sont 3-dimensionnelles du point de vue des interactions et de la supraconductivité. Quelques unes, toutefois, présentent des épaisseurs proches ou inférieur à  $\xi$  et sont donc 2D du point de vue de la supraconductivité. Nous étudierons deux d'entre elles dans la partie suivante.

#### 4.6.5 Cas des échantillons fins

##### 4.6.5.1 Une supraconductivité bi-dimensionnelle

Dans le cas de couches supraconductrices bidimensionnelles, donc fortement anisotropes, l'évolution du champ critique avec la température diffère de celle d'un cas 3D. Sa dépendance avec l'angle d'application du champ extérieur en particulier n'est plus la même.

Nous avons effectué des mesures de magnétorésistance sous divers angles d'application sur l'échantillon 1354Ap<sup>++</sup>. Ce dernier a une épaisseur d'environ 35 nm et il est dopé aux alentours de  $2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Sa  $T_c$  est de 1,8 K.

L'évolution de  $H_{c,2}$  en fonction de la température présentée figure 4.25 a) est déduite de mesures de magnétorésistance  $R(H)$  pour différentes températures. Comme pour l'évaluation des  $T_c$ , la valeur du champ critique est prise à 90% de la résistance de l'état normal. La mesure a été réalisée pour les deux angles 0° et 90°, c'est à dire pour un champ respectivement parallèle et perpendiculaire à la couche. La variation du champ critique  $H_{c,2}$  avec la température a été modélisée dans les deux orientations grâce aux relations déduites tirées de [227] et [228].

$$\begin{aligned}
H_{c,2\parallel}(T) &= \frac{\sqrt{3}\Phi_0}{\pi d_{\perp}\xi} \propto \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \\
H_{c,2\perp}(T) &= \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \propto 1 - \frac{T}{T_c}
\end{aligned} \tag{4.13}$$

pour  $\frac{T}{T_c} \simeq 1$  La dépendance du champ critique avec l'angle d'application, présentée figure 4.25 b) est également différente selon que le système soit 2D ou 3D. Dans les deux cas, sa réponse est donnée par les équations [227] :

$$\begin{aligned}
\frac{H_{c,2}(\theta)\cos(\theta)}{H_{\parallel}} + \left(\frac{H_{c,2}(\theta)\sin(\theta)}{H_{\perp}}\right)^2 &= 1 \quad \text{en 2D} \\
\left(\frac{H_{c,2}(\theta)\cos(\theta)}{H_{\parallel}}\right)^2 + \left(\frac{H_{c,2}(\theta)\sin(\theta)}{H_{\perp}}\right)^2 &= 1 \quad \text{en 3D}
\end{aligned} \tag{4.14}$$

$H_{\parallel}$  et  $H_{\perp}$  correspondent aux valeurs de  $H_{c,2}(0)$  et  $H_{c,2}(90)$ .

On constate que le modèle 2D s'ajuste mieux à nos points de mesure. La couche présente donc bien une supraconductivité bi-dimensionnelle. Son épaisseur peut même être déduite de nos mesures grâce au rapport des champs critiques dans les deux orientations :

$$d_{\perp} = \sqrt{\frac{6\phi_0}{\pi} \frac{H_{\perp}}{H_{\parallel}^2}} = 37\text{nm} \tag{4.15}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle que nous avons déduite des mesures ellipsométriques (36 nm).<sup>3</sup>

Notons enfin que pour cette couche, un onset de supraconductivité de l'ordre de 5 K est observé sur l'allure de la dépendance  $R(T)$ . Cet réduction de  $R$  à plus haute température est aussi appelé paraconductivité. Elle est due à l'existence de paires de Cooper au temps de vie limité à l'approche de la transition et est visible pour des couches supraconductrices 2D [229], [230], [231].

#### 4.6.5.2 Une supraconductivité granulaire

Sur l'une de nos couches les plus fines, l'échantillon  $\beta 2134Ap^{++}$ , nous avons mis en évidence une supraconductivité de type granulaire. Son épaisseur est estimée à environ 30 nm (2D) et son dopage aux alentours de  $1,8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

La figure 4.26 présente les caractéristiques  $R_{\square}(T)$  à basse température enregistrées pour différents courants de mesure.

Pour les plus forts courants, une transition de phase supraconductrice complète intervient entre 1 et 1,2 K. Toutefois, cette dernière est anormalement large en comparaison des transitions

---

3. corrigée de l'épaisseur gravée durant le procédé de lithographie

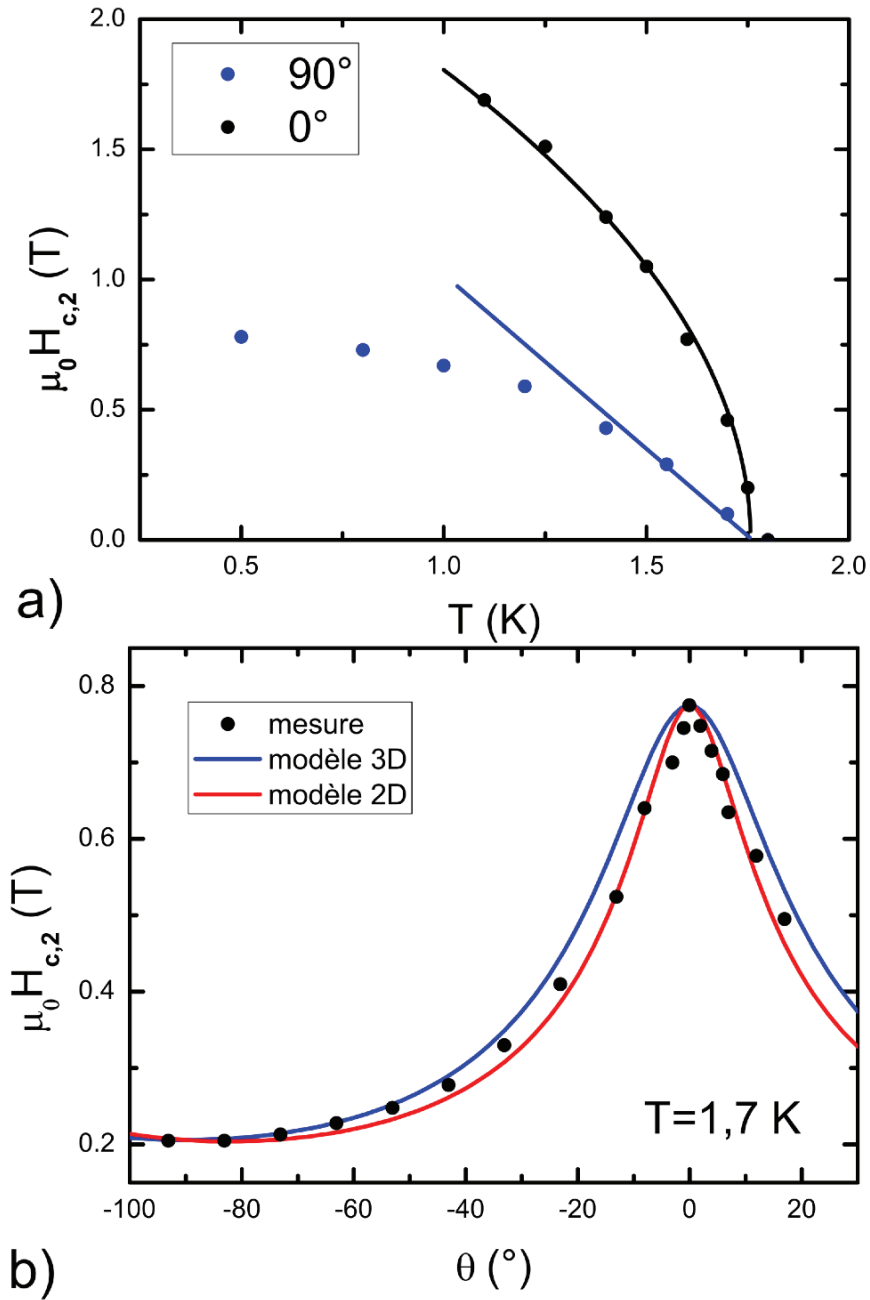


FIGURE 4.25 – a) Dépendance en température du champ critique  $H_{c,2}$  pour un champ appliqué parallèlement (noir) et perpendiculairement (bleu) à l'échantillon. b) Dépendance angulaire du champ critique  $H_{c,2}$ . La courbe rouge correspond au modèle 2D et la bleue au modèle 3D (équation 4.14).

habituellement observées sur les autres couches. La résistivité commence à diminuer faiblement aux alentours de 1,5 K pour s'annuler complètement vers 0,7 K. Lorsque le courant de mesure est

abaissé, on peut voir apparaître un pic de résistance entre ces deux mêmes bornes de température. Ce pic, qui atteint 600 % de la résistance à l'état normal pour un  $i=1 \mu\text{A}$ , peut être attribué à la présence d'un état d'isolant de Bose. Ce dernier se forme couramment dans les matériaux de type granulaires ou très fortement désordonnés, à proximité de la transition normal-supraconducteur.

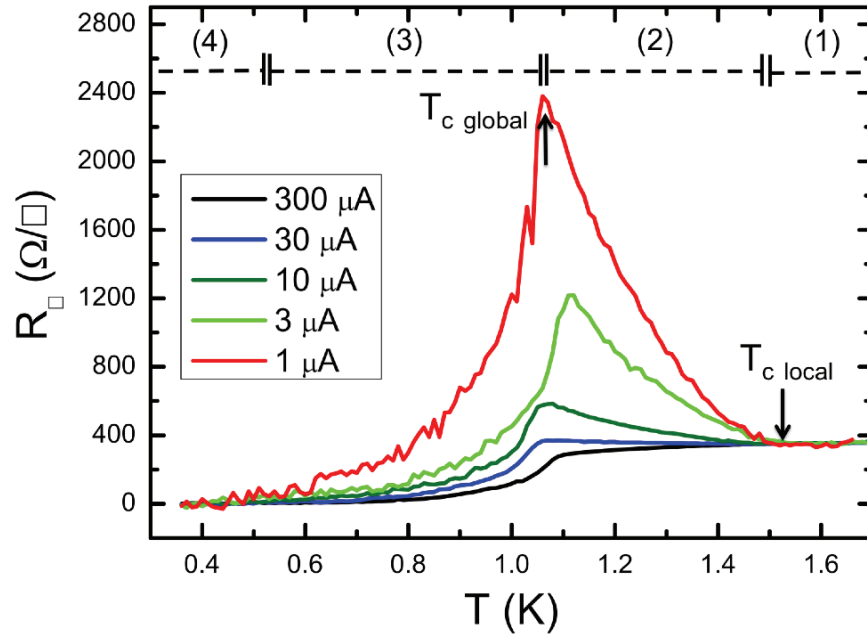


FIGURE 4.26 – Mise en évidence d'une supraconductivité de type granulaire dans l'échantillon  $\beta 2134Ap++$  : Évolution de courbes  $R_{\square}(T)$  avec le courant d'injection.

Cette transition de type métal-insulant de Bose-supraconducteur, observée par exemple sur la courbe en rouge, peut être expliquée comme suit ;

1. L'ensemble de l'échantillon est métallique
2. Des îlots de paires de Cooper commencent à se former à diverses températures. Ils ne sont pas cohérents en phase entre eux et sont séparés par des zones métalliques formant des jonctions Josephson. Le premier îlot se forme à une température critique locale d'environ 1,5 K. Les paires de Cooper ainsi formées sont autant d'électrons en moins participant à la conduction. Pour cette raison, la résistivité augmente.
3. Ici, tous les îlots ont transités ( $T_{c, globale}$ ) et commencent à percoler à mesure que la température est abaissée.
4. Tous les îlots ont coalescé. La fonction supraconductrice est cohérente sur l'ensemble de l'échantillon, qui devient supraconducteur ; la résistance tombe à  $0 \Omega$  à la température critique globale d'environ 0,4 K.

Ce scénario permet également d'expliquer la suppression du pic de thermorésistance par l'augmentation du courant de mesure. En effet, chacun des îlots supraconducteurs, est séparé par des jonctions Josephson qui possèdent chacune des courants critiques propre  $i_c$ . L'application

d'un courant de mesure  $i$  donné va donc supprimer l'effet des jonctions pour lesquels  $i_c < i$  et rétablir localement, une cohérence entre les grains. Aucune augmentation de  $R_{\square}$  n'est alors attendue.

Un tel pic de thermorésistance reste la signature d'un fort désordre et a déjà été observé dans des couches de diamant poly-cristallin [232]. Dans ce cas précis, la supraconductivité s'"installe" dans les grains de diamant cristallisés tandis que les joints de grains, dans lesquels on retrouve des liaisons de type  $sp^2$ , restent métalliques et constituent des jonction Josephson.

Il convient toutefois de mentionner que dans le cas présent, *aucune granularité structurale* n'a été détectée (surface lisse au MEB). De plus amples analyses (par TEM par exemple) sont cependant indispensables pour s'en assurer.

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- Cet échantillon appartient à la série en épaisseur n°3 qui a été réalisée à 400 sccm et se trouve à la limite de la transition morphologique que nous avons estimée à  $4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ; les échantillons les plus épais, pour lequel le dopage excède  $4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  du fait du transitoire d'incorporation de bore, présentent une surface granulaire de type "chou-fleur". De fait, on peut se demander si la dégradation de la cristallinité n'intervient pas en amont de cette limite mais à plus faible échelle.
- L'échantillon  $\beta 2134Ap^{++}$  est le seul pour lequel nous avons détecté une "supraconductivité granulaire". Cet effet peut être favorisé par l'aspect bi-dimensionnel de la supraconductivité auquel cas, nous devrions observer la même chose dans la couche  $1354Ap^{++}$  qui a été élaborée dans les mêmes conditions à l'exception du plasma d'hydrogène, ajouté avant le dopage. Dans le chapitre précédent (section 3.4.4.2), nous avons interprété la meilleure interface couche dopé/non dopé des couches synthétisées avec plasma  $H_2$ , par une proportion de méthane plus importante dans la phase gazeuse lors des premiers instants. Or, une croissance à fort taux de méthane est souvent associée à un diamant de moindre qualité cristalline. Cette différence, qui prend d'autant plus de poids que le temps de croissance des échantillons n'est que d'une minute, peut donc être à l'origine du comportement spécifique de l'échantillon  $\beta 2134Ap^{++}$ .
- Nous avons associé dans le chapitre 3 la transition morphologique à une limite de solubilité du bore dans le diamant. Dans ce contexte, il se pourrait qu'à l'approche de cette limite ( $\sim 4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) les atomes d'impuretés commencent à s'agréger. Dans ce cas, l'origine de cette supraconductivité "inhomogène" pourrait être associée, non plus à une "granularité structurale" (de type grains/joints de grains) mais plutôt à une "granularité du dopage" induisant des fluctuations locales de la densité de porteur, et donc, de l'amplitude du paramètre d'ordre supraconducteur.

Notons enfin qu'un onset de 5 K a été observé sur cette couche bi-dimensionnelle mais également sur l'échantillon  $\gamma 03B3Ap^{++}$  bien plus épais ( $\sim 80 \text{ nm}$ ) et pour lequel la présence de fluctuation 2D ne peut être envisagé. Rappelons que de telles différences de température (entre 5 et 10 K) entre  $T_{c,90\%}$  et  $T_{c,onset}$  ont été rapportées par l'équipe de l'université de Waseda au Japon [99].



#### 4.6.6 Bilan

Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur l'état supraconducteur de nos échantillons. Nous avons montré que, contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature, ou observé dans le Si :B [128], la dépendance de la  $T_c$  avec le dopage ne suit pas une loi en puissance, mais bien une loi exponentielle. La comparaison de ces résultats avec les calculs *ab initio* montre qu'une renormalisation de  $\mu^*$  à l'approche de la TMI n'est plus nécessaire pour modéliser les courbes  $T_c(N)$  et  $\lambda_{e-ph}(N)$ . Toutefois, les températures critiques restent "anormalement élevées" puisqu'un  $\mu^*$  de 0,03 est nécessaire pour reproduire nos résultats.

Nous avons ensuite montré que l'état supraconducteur n'était pas altéré par la diminution de l'épaisseur des couches dans la gamme étudiée (de 2  $\mu\text{m}$  à 10 nm).

Enfin, nous avons vu que certains des échantillons les plus fins présentaient des comportements caractéristiques d'une supraconductivité bi-dimensionnelle. Une supraconductivité de type "granulaire" a également été observée sur une couche 2D de la série en épaisseur n°3 située à la limite de la transition morphologique.

### 4.7 Au delà de la limite de solubilité

Cette partie est dédiée à la description des propriétés électroniques des échantillons que nous avons placé dans la catégorie des couches "anormales" (voir section 4.5.1). Il s'agit principalement de la série en débit.

La caractérisation des échantillons par SIMS nous a permis de dissocier deux types de profils.

- Les couches dites "inhomogènes selon  $d_\perp$ ", présentant une transition morphologique au cours de la croissance. Le profil SIMS, dont un exemple est présenté figure 4.27 a), se caractérise par une augmentation de la concentration de bore avec l'épaisseur.
- Les couches "homogènes selon  $d_\perp$ ". Elles présentent des concentrations de bore  $[B]$  supérieures à  $4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  mais constantes sur toute l'épaisseur de la couche. Un profil SIMS caractéristique est donné figure 4.27 b).

La concentration de bore maximale déduite des profils de chaque couches est reporté figure 4.27 c). Comme nous l'avons vu dans la section 3.4.1.3 du chapitre 3, on constate que l'incorporation de bore augmente avec le débit des gaz puis est à peu près constante aux alentours de 600 sccm.

D'un point de vue morphologique, toutes les couches de la série en débit élaborées avec un débit  $\geq 400$  sccm présentent une surface de type "choux-fleur". Toutefois, le profil SIMS des couches à 400 et 450 sccm indique qu'elles sont inhomogènes, tandis que les échantillons synthétisés avec un débit  $\geq 500$  sccm sont "homogènes selon  $d_\perp$ ". Nous pouvons donc supposer que les couches 400 et 450 sccm sont elles mêmes composées de deux couches morphologiquement différentes. Une première, proche du substrat, bien cristallisée et une seconde, granulaire, avec des grains de diamant d'environ 10-30 nm séparés par des joints de grains dans lesquelles une étude Raman nous a permis de déceler la présence de liaisons  $\text{sp}^2$ . Il est important de souligner

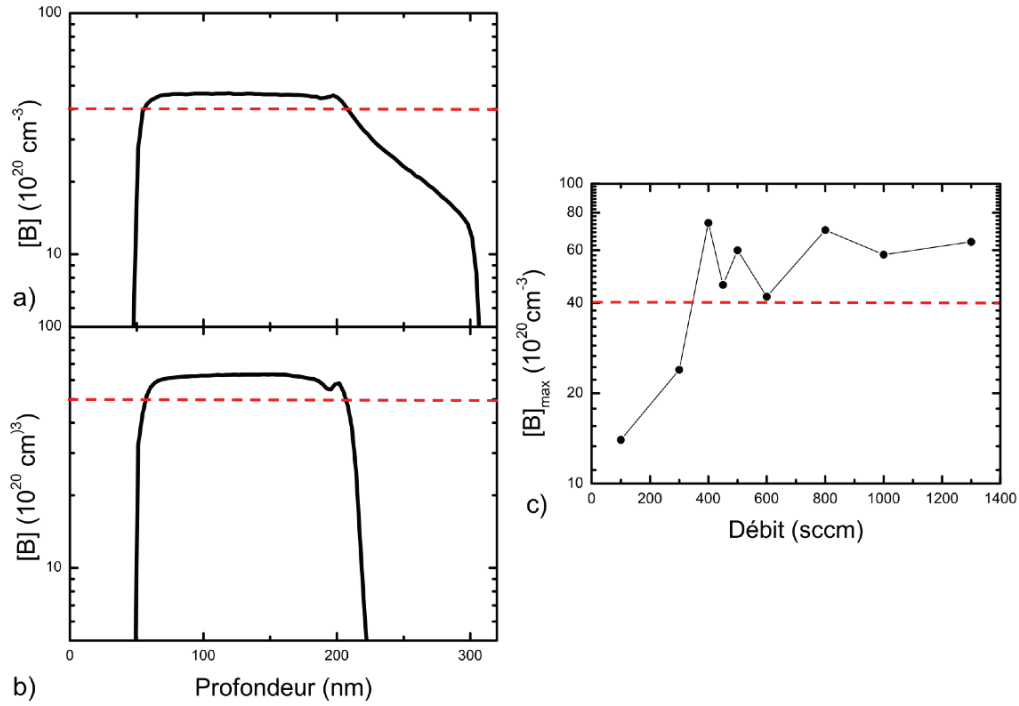


FIGURE 4.27 – Profils SIMS de deux échantillons de la série en débit. a) Couche "inhomogène". Échantillon 2724Ap++ (450 sccm). Ici, la transition morphologique est intervenue durant la croissance de la couche. b) Couche "homogène". Échantillon 2824Ap++ (1300 sccm). Ici, la concentration de bore au sein de la couche est homogène suivant l'axe de croissance mais située au delà de  $4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . c) Évolution de la concentration maximum de bore incorporé en fonction du débit des gaz.

que les valeurs de  $[B]_{\text{max}}$  reportées dans la figure 4.27 c) pour ces 2 échantillons ne sont donc pas représentatives de l'ensemble de la couche.

Du point de vue du transport, l'épaisseur effective de nos couches dites "inhomogènes selon  $d_{\perp}$ " n'est donc pas connue. De même, du fait de la forte inhomogénéité structurale (et possiblement de dopage), nous ne pouvons garantir une bonne géométrie de mesure pour les couches élaborées à plus fort débit. Nous resterons donc très qualitatifs dans la présentation des résultats et nous limiterons à la description des mesures 4 pointes en écartant les résultats de mesures d'effet Hall.

La figure 4.28 présente la dépendance en température des résistances par carré mesurées sur les échantillons de la série en débit. Les conductivité extrapolées à 0K, ainsi que les  $T_c$  correspondantes, sont présentées figure 4.29 a) et b).

Comme on peut le voir, pour les couches synthétisées entre 100 et 300 sccm, la conductivité du matériau est croissante avec le débit du fait de l'augmentation de l'incorporation du bore. Les échantillons sont supraconducteurs. A 400 et 450 sccm, les couches sont toujours supracon-

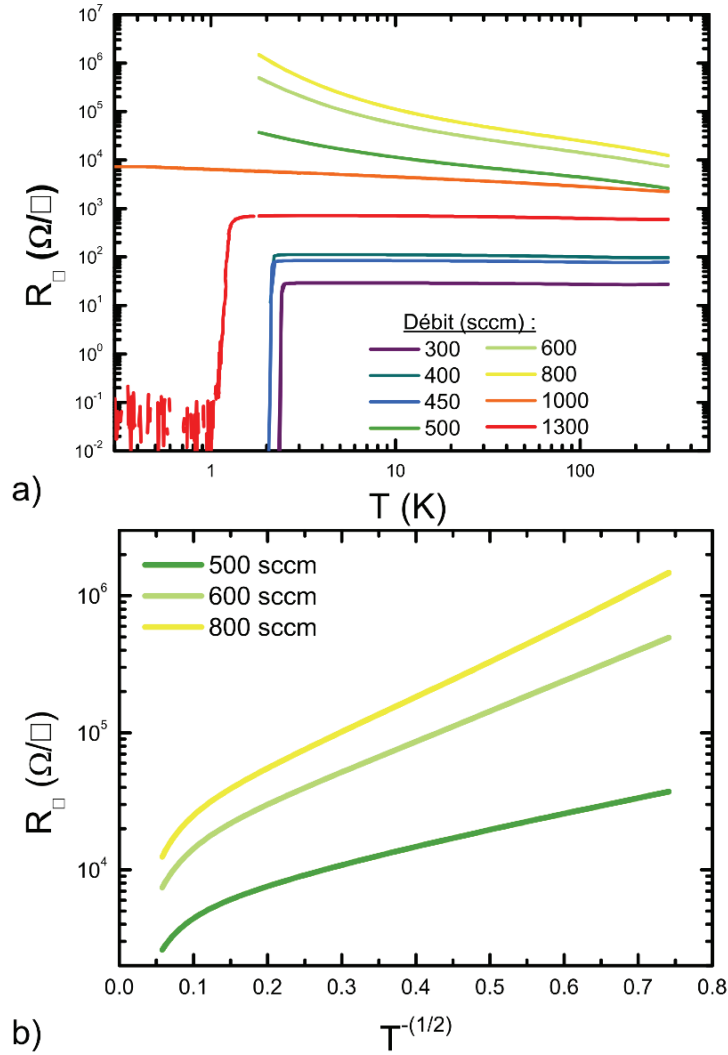


FIGURE 4.28 – a) Dépendance en température de la résistance par carré des échantillons de la série en débit. b) Mise en évidence d'un régime de VRH de type Efros-Shklovskii des échantillons isolants.

ductrices mais nous avons vu qu'elles étaient également "inhomogènes selon  $d_{\perp}$ ". La valeur de conductivité mesurée ainsi, pour ces deux échantillons, n'a donc pas grand sens. Au delà de 450 sccm, les couches sont homogènes et deviennent isolantes de type Efros-Shklovskii (voir figure 4.28 b) ainsi que la section 1.5 du chapitre 1). D'après le SIMS, pourtant, la concentration de bore dans le matériau est à peu près la même que pour les échantillons à 400 et 450 sccm. Il est donc possible que la conduction de ces deux dernières couches se fasse à travers la "sous-couche" non granulaire. Enfin, et étrangement, lorsque le débit dépasse 1L, les échantillons élaborés deviennent métalliques puis à nouveau supraconducteurs. D'un point de vue structurale, une observation MEB ne nous a pas permis de révéler de modification de la morphologie de surface.

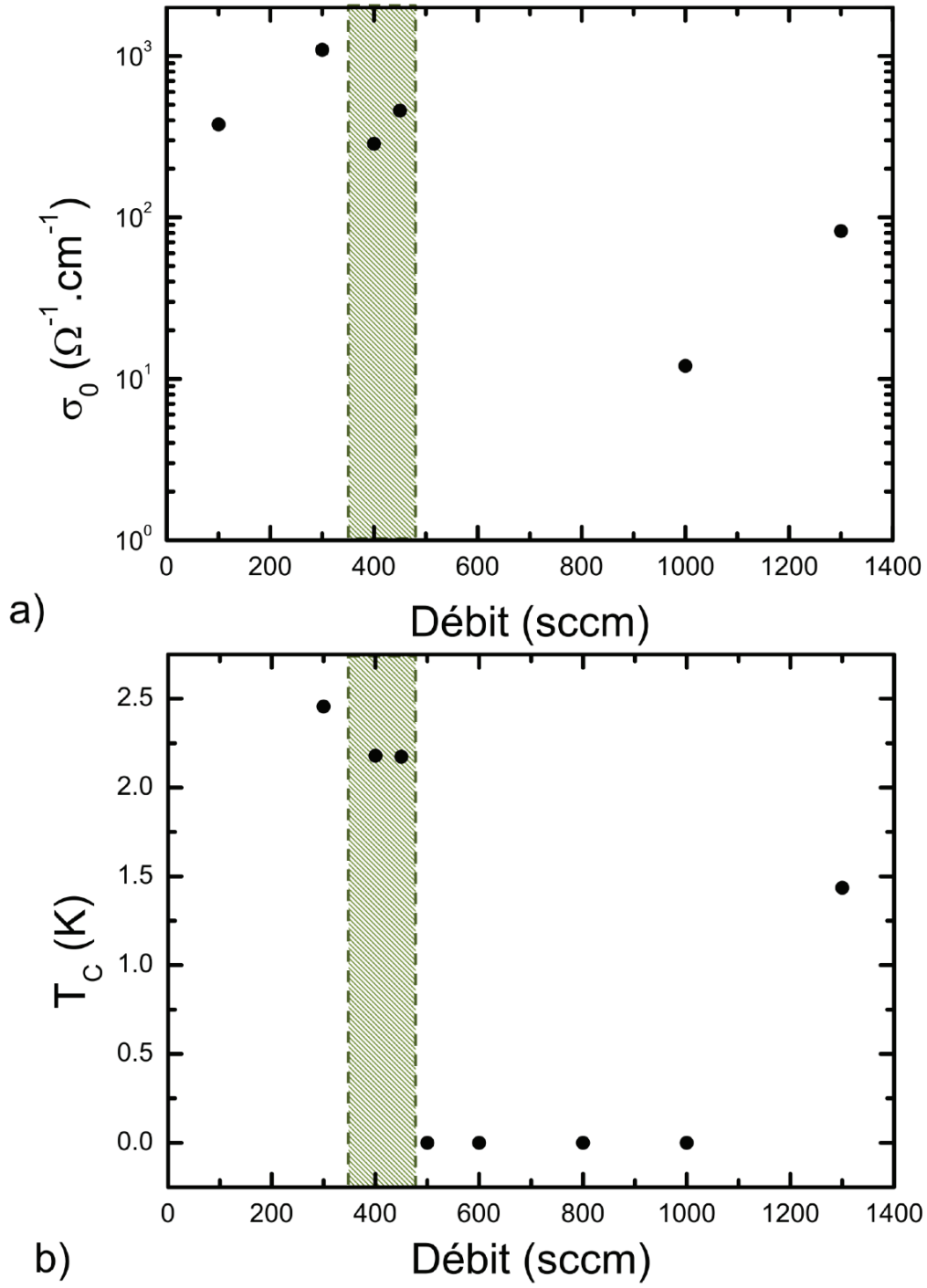


FIGURE 4.29 – a) Évolution de  $\sigma_0$  et b)  $T_c$  avec le débit. La limite de détections en température est de 50 mK. La zone verte correspond à la zone de débit pour laquelle [B] n'est pas homogène selon  $d_\perp$ .

De plus amples études sont donc nécessaires afin d'identifier l'origine de cet état supraconducteur. Il est en effet possible que ce dernier ne soit, non plus lié au diamant en lui même, mais aux joints de grains dans lesquels la concentration de bore est importante [116].

## 4.8 Conclusion

L'analyse des mesures de magnéto-transport effectuées sur les échantillons rassemblés dans la tableau 3.7 à fait l'objet de ce chapitre.

La comparaison des concentrations de porteurs et des mobilités des couches mesurées à température ambiante par effet Hall avec l'ellipsométrie nous a permis de valider la valeur de la masse effective optique estimée dans le chapitre précédent à savoir  $m_{opt}^* = 0,4 \pm 0,1$ .

Une étude comparée des propriétés de transport du diamant mesurées par le biais de contacts en laque d'argent et sur croix de Hall méso-structurées nous a permis de mettre en évidence la nécessité de la gravure des motifs lors des mesures 4 pointes ou d'effet Hall. Les conductivités plus importantes et les  $T_c$  sensiblement plus élevées (permettant d'aboutir à une dépendance en dopage de la  $T_c$  similaire à ce qui est rapporté dans la littérature) sont en effet la conséquence de l'inhomogénéité de dopage des couche qui amène à sur-estimer la surface des injecteurs et génère des chemins de percolations. L'isolation des croix de Hall du reste de la couche, et en particulier de la périphérie de l'échantillon qui est plus dopée, nous a permis de limiter cet effet et de construire un diagramme de phase différent de ceux qui sont rapportés dans la littérature. En particulier, la limitation des chemins de percolations nous a permis de déceler une phase métallique et non supraconductrice à basse température qui s'étend sur une gamme de dopage de  $N_c \sim 3,5 \pm 0,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à  $N_{c,s} \sim 1,2 \pm 0,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Cet état métallique semble toutefois particulier puisqu'il présente une saturation de la conductivité en dessous de 1 K et ce, quelques soit la dimension de la couche. Si nous ne pouvons garantir qu'il n'est pas le fruit d'artefacts expérimentaux, de telles saturations ont déjà été observées dans des couches bi-dimensionnelles de NbSi et pourraient avoir une origine physique.

Les mesures sur barres de Hall méso-structurées nous ont également permis d'obtenir des  $T_c$  dépendant exponentiellement de la concentration de porteurs et non plus en loi de puissance (comme rapporté par Klein et al. [63] et Kawano et al. [68]). La première conséquence est que ce nouveau diagramme de phase ne nécessite plus de renormalisation du potentiel de Coulomb écranté  $\mu^*$  à l'approche de la TMI pour être en accord avec les calculs *ab initio*. Les  $T_c$  mesurées restent toutefois élevées pour les concentrations de porteurs étudiées si bien qu'un  $\mu^*$  très faibles de 0,03 doit être pris en compte pour modéliser les points expérimentaux.

L'influence de l'épaisseur et donc du désordre effectif sur la supraconductivité des couches de diamant a été étudié. Contrairement à ce qui a été observé par Kitagoh et al. [133], nous avons conclu que dans la gamme des échantillons synthétisés (2  $\mu\text{m}$  à 10 nm) la  $T_c$  ne diminuait pas significativement avec  $d_{\perp}$ .

L'étude des diagrammes  $H_{c,2}(T)$  nous a renseigné sur les longueurs de cohérence  $\xi$ . Elles sont

de l'ordre de 10-30 nm pour les dopages considérés. Des mesure d'anisotropie du champ critiques  $H_{c,2}(\theta)$  effectuées sur une des couches supraconductrice de 36 nm d'épaisseur ont confirmé le sa nature bi-dimensionnelle. Une second couche, également 2D du point de vue de la supraconductivité et située proche de la "transition morphologique" a été étudiée. Elle présente une supraconductivité de type granulaire révélant la présence de Jonctions-Josephson possiblement induite par une inhomogénéité du dopage à petit échelle.

Enfin, nous avons décrit de manière qualitative le comportement des échantillons de la série en débit situés pour la majorité au delà de la transition morphologique. Nous avons montré que les couches qui n'étaient pas homogènes en dopage, c'est à dire pour lesquelles la concentration de bore avait dépassée  $[B]_c$  durant la croissances, étaient supraconductrices. Les couches situées dans leur intégralité au delà de  $[B]_c$  quand à elles sont isolantes mais redeviennent métalliques voir supraconductrices pour des débits très importants (1000 et 1300 sccm).



# Conclusion et Perspectives

Avec cette thèse, nous avons entrepris d'étudier les propriétés électroniques du diamant fortement dopé au bore. Plus précisément, nous voulions nous focaliser sur le comportement du système à basse température et au voisinage de la Transition Supraconducteur-Isolant.

Pour mener à bien cette étude, une bonne connaissance du matériau était essentielle. Nous avons donc consacré une part non négligeable de nos recherches à la croissance et la caractérisation physico-chimique des couches de diamant. En ce sens, ce travail s'inscrit dans une vraie démarche pluridisciplinaire, partant de la croissance du matériau jusqu'à l'étude de ses propriétés les plus fondamentales.

L'adoption de ce "double point de vue" s'est avérée exigeante, mais au final bénéfique.

La première étape de notre travail a été d'appliquer la technique d'ellipsométrie spectroscopique au diamant monocristallin afin de pouvoir caractériser l'épaisseur et le dopage de nos couches *a posteriori* ou *in situ* durant la croissance. Pour ce faire, nous avons adapté des modèles optiques afin de pouvoir modéliser les spectres d'échantillons de diamant intrinsèque, ou dopé. Une étude comparée des paramètres issus de ces modélisations (épaisseur, concentration de porteurs, résistivité, mobilité, temps de relaxation) avec ceux obtenus par le biais d'autres techniques telles que le SIMS ou l'effet Hall nous a permis d'estimer une masse effective optique de  $0,4 \pm 0,1$  en bon accord avec la littérature. Ce paramètre optique, nécessaire pour obtenir des informations quantitatives sur les couches dopées, nous donne dorénavant un accès rapide et non destructif aux épaisseurs et dopages de nos échantillons. L'utilisation de l'ellipsométrie *in situ* lors de la croissance nous a permis de mesurer, en temps réel, la vitesse de croissance de nos couches, mais également de reconstituer leur profil de dopage.

Cette technique s'est avérée très précieuse pour nous et nous espérons qu'elle se sera également pour l'ensemble de la communauté diamant dans la mesure où, à notre connaissance, elle n'avait jamais été appliquée à la caractérisation du diamant monocristallin dopé.

Forts de cette nouvelle technique de caractérisation, nous nous sommes attelés à la croissance de plusieurs séries d'échantillons. Le point de départ de la thèse étant d'utiliser le C :B comme système de base pour l'étude de la TSI, le contrôle du dopage et de l'épaisseur des couches était essentiel. En particulier, nous devions être capables de synthétiser des séries d'échantillons métalliques d'épaisseurs différentes mais de concentrations de porteurs identiques. Pour ce faire, nous disposions de deux recettes de croissance, qu'il était nécessaire d'adapter à notre cahier des charges. La première était utilisée pour l'élaboration de couches supraconductrices épaisses. La seconde, pour des couches delta-dopées métalliques dont les propriétés de transport n'avaient jamais été caractérisées à  $T < 5\text{K}$ . L'optimisation de ces recettes de croissance et la caractérisation des couches synthétisées nous a permis de déceler un certain nombre de phénomènes s'opposant à la réalisation de nos objectifs ;

▷ **L'existence d'un transitoire dans l'incorporation du bore.** Il se caractérise par une



augmentation ou une diminution (selon la position du substrat dans la boule de plasma) de l'incorporation de bore suivant l'axe de croissance de la couche. Il peut s'étendre sur 200 nm environ. Sa présence empêche l'élaboration de séries en épaisseur à dopage fixe par simple variation du temps de croissance et conduit à une inhomogénéité de dopage suivant l'épaisseur.

- ▷ **Une inhomogénéité de dopage des couches dans le plan.** Elle est due à une incorporation du bore plus importante en périphérie du plasma. Le dopage augmente lorsque le substrat est placé en M, en I ou en B. Il est également plus important en périphérie de l'échantillon. Cette inhomogénéité de dopage dans le plan engendre des difficultés dans la mise oeuvre des mesures de magnéto-transport.
- ▷ **Une concentration de bore limite au-delà de laquelle la structure cristalline du diamant se détériore.** Elle se situe aux alentours de  $4.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui réduit la gamme de dopage accessible pour notre étude.

Nous avons pu montrer que les inhomogénéités de dopage de nos échantillons généraient des artefacts lors des mesures de magnéto-transport. En particulier, les variations de dopage dans le plan ont pour conséquence de favoriser certains chemins pour le passage du courant. La méconnaissance du facteur géométrique réel se répercute dans les valeurs de conductivité tandis que la présence de chemins de percolations "court-circuite" la mesure et engendre une sur-estimation de la température critique. Afin de limiter ces effets, nous avons pris le parti de travailler avec des structures méso, c'est à dire des barres de Hall isolées par gravure du reste de la couche. Cette configuration nous a permis d'aboutir à un diagramme de phase du diamant tout autre que celui qui était rapporté jusque-là dans la littérature. Ce dernier est présenté figure 4.30 et synthétise les principaux résultats de cette thèse.

Ce diagramme présente de nombreuses zones d'ombre. Nous donnerons ci-dessous l'interprétation que nous en avons. Comme nous l'avons vu, la concentration de dopant au sein de la couche peut être augmentée en jouant sur plusieurs paramètres durant la croissance ; le taux  $B/C$  en premier lieu mais aussi le débit d'arrivée des gaz. Du fait du transitoire d'incorporation du bore, le dopage augmente également avec le temps de croissance.

Selon le dopage, on retrouve plusieurs phases séparées par des zones de transition :

- **Isolant** La nature de l'état isolant reste mal définie ; isolant de Mott ou isolant d'Anderson. La transition métal-isolant est en effet observée dans le diamant entre  $N_c = 3$  et  $5.10^{20} \text{ cm}^{-3}$  selon les études. Le rayon de Bohr dans le diamant est d'environ  $3,5 \text{ \AA}$ . Toutefois, le libre parcours moyen estimé dans le système reste très faible ( $\ell \sim 0,5 \text{ nm}$ ) si bien que  $N_c$  se trouve en accord avec le critère de Mott mais aussi celui d'Anderson.
- **Transition métal-Isolant** Elle intervient, pour nos échantillons, vers  $N_c \sim 3-4.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Les exposants critiques que nous avons estimés à partir de la dépendance de  $\sigma_0$  et des paramètres de correction quantique donnent  $\nu = 0,7 \pm 0,1$  et  $\eta = 2,2 \pm 0,2$ . Ces paramètres sont en accord avec certaines théories, mais il est possible aussi qu'ils soient sous-estimés du fait de l'éloignement des échantillons par rapport au point critique de la transition.
- **Métallique** Cet état métallique et non supraconducteur à basse température n'avait jamais été mentionné dans le diamant jusqu'à présent (possiblement du fait de la maîtrise

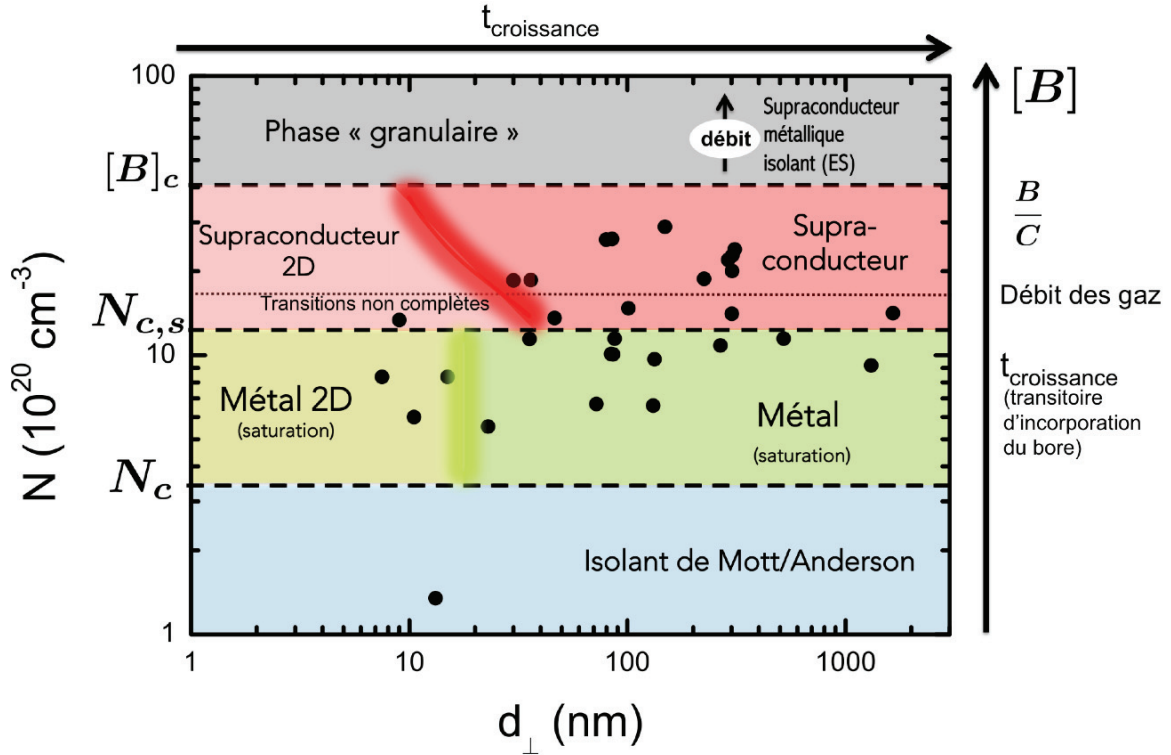


FIGURE 4.30 – Diagramme de phase synthétique du diamant dopé au bore.

insuffisante de la géométrie de mesure). Nous l'avons observé sur une gamme de dopage allant de  $\sim 3\text{-}4$  à  $\sim 10\text{-}14 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et pour des conductivités situées entre 500 et 1000  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Il est cependant un peu particulier puisqu'il présente une saturation de la conductivité pour  $T \leq 1 \text{ K}$  et ce, quelque soit la "dimensionnalité" du système. Un "crossover dimensionnel" du point de vue des corrections quantiques (interactions électron-électron et localisation faible) intervient en effet sur des couches de 20 nm pour des températures de l'ordre de 10 K.

- **Transition Métal-Supraconducteur** Elle intervient sur nos échantillons aux alentours de  $N_{c,s} = 1,2 \pm 0,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et non plus  $\sim 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .
- **Supraconducteur** L'état supraconducteur apparaît au dessus de  $1,2 \pm 0,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Des transitions  $R(T)$  non complètes ont été observées sur la gamme de  $1,2$  à  $1,7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  environ. Nous avons observé une dépendance de  $T_c$  avec le dopage de forme exponentielle et non plus en loi de puissance, ce qui est plus en accord avec la théorie BCS. Les  $T_c$  mesurées restent toutefois élevées puisqu'un potentiel de Coulomb écranté  $\mu^*$  de 0,03 est nécessaire pour reproduire les points expérimentaux à partir des constantes de couplage théoriques  $\lambda_{e-ph}$  issues des calculs *ab initio*. Le système est un supraconducteur de type I devenu de type II du fait du désordre. Les longueurs de corrélations  $\xi$  que nous avons estimées à partir des champs critiques sont de l'ordre de 10 à 40 nm. Nous avons vérifié que

les couches à  $d_{\perp} < \xi$  sont bien bi-dimensionnelles du point de vue de la supraconductivité. En revanche, aucune diminution de la  $T_c$  avec l'épaisseur n'a été observée.

- **"Transition Morphologique"** Nous appelons transition morphologique un phénomène observé sur certaines couches dont la concentration de bore dépasse  $[B]_c$ . Il se caractérise par une détérioration de la structure cristalline du diamant associée à une diminution de sa vitesse de croissance. Nous associons cette transition à la ségrégation de phase du bore dans le diamant.  $[B]_c$  correspondrait alors à une limite de solubilité du bore dans le matériau.
- **"Granulaire"** Les échantillons situés au delà de la transition morphologique présentent, dans la majorité des cas, une structure granulaire de type "chou-fleur" caractéristique d'une croissance tri-dimensionnelle. Les grains, dont la taille est d'environ 10-30 nm sont séparés par des joints de grains (composé entre autre de carbones en hybridation  $sp^2$ ). Ce type de structure semble dépendre du taux de méthane utilisé lors de la croissance ainsi que de la position de l'échantillon dans la boule plasma. Du point de vue électronique, cette phase granulaire est isolante, mais peut être rendue métallique voire supraconductrice par augmentation du débit des gaz lors de la croissance. Notons que nous avons décelé la signature d'une granularité de l'état supraconducteur dans un échantillon fin proche de cette transition morphologique ( $[B] \leq [B]_c$ ). Les premières observations ne semblent toutefois pas révéler de granularité "structurale" sur cette couche.

Un certain nombre de faits expérimentaux semblaient indiquer que le diamant constituait un bon candidat pour l'étude de la Transition Supraconducteur-Isolant. La coïncidence de la TMI avec l'apparition de la supraconductivité tout d'abord, mais aussi l'observation, par une équipe japonaise, d'une diminution de la  $T_c$  avec la réduction de l'épaisseur [133]. Le phénomène analogue, observé dans le Si :B il y a trois ans est venu renforcer cette perspective. Cependant, le travail de caractérisation physico-chimique des échantillons nous a permis de mettre au jour des inhomogénéités de dopage qui se sont avérées être, de notre point de vue, à l'origine de tous ces phénomènes. Ainsi, contre toute attente, la diminution de la  $T_c$  avec  $d_{\perp}$  initialement observée sur des échantillons non méso-structurés s'est avérée être expliquée par l'inhomogénéité de dopage, tandis que l'utilisation d'une configuration de mesure bien contrôlée nous a permis de révéler l'existence d'une phase métallique et non supraconductrice.

Ce travail a soulevé un certain nombre de questions qui restent ouvertes et qui nécessiteraient des études approfondies :

- ★ Quelle est le mécanisme à l'origine du transitoire d'incorporation de bore lors de la croissance de couches dopées au sein de notre réacteur ?
- ★ Par quel mécanisme l'augmentation du débit des gaz favorise-t-elle l'incorporation du bore ?
- ★ Quel est la nature de la phase isolante de notre système ?
- ★ Quelle est la nature de la phase métallique découverte ? La saturation observée à basse température est-elle le fruit d'artefacts expérimentaux ou est-elle intrinsèque au système ? Dans ce dernier cas, quelle serait son origine ?

- ★ Quelle est la nature de la phase granulaire au-delà de  $[B]_c$ , et que se passe-t-il à l'approche de la transition morphologique ? D'où provient la "granularité" observée sur l'échantillon  $\beta 2134Ap++$  ? Est-elle liée à une "granularité" du dopage ou à une détérioration structurale non décelée ?
- ★ D'où vient la supraconductivité de l'échantillon à 1300 sccm ?
- ★ Comment expliquer qu'un potentiel de Coulomb écranté si faible soit nécessaire pour modéliser nos résultats expérimentaux ?

Les perspectives ainsi ouvertes sont nombreuses et prometteuses. Nous espérons qu'elles justifient qu'une suite soit donnée à notre travail.



### A.0.0.1 Le modèle de Cody-Lorentz modifié

La plupart des transitions inter-bandes sont modélisées par des fonctions basées sur des modèles classiques de réponse fréquentielle d'un oscillateur harmonique amorti à une excitation périodique (charge couplée à un noyau réagissant à un champ électromagnétique). La solution de cette équation différentielle est une Lorentzienne (modèle de Lorentz).

La fonction de dispersion de Cody-Lorentz est une extension du modèle de Lorentz. Elle a été développée par Ferlauto et al. [233] et permet de rendre la fonction asymétrique. On peut relever trois contributions distinctes de  $\varepsilon_2$  en fonction de l'énergie du photon. La figure A.1 a) permet de les visualiser.

- **Lorentz** C'est une Lorentzienne. Trois paramètres permettent de la définir :
  - $E_0$  l'énergie autour de laquelle elle est centrée. Nous l'avons fixé à  $E_0 = E'_0 = 7.3\text{eV}$
  - Amp : son amplitude
  - Br : peut être associée à sa largeur à mi-hauteur
- **Cody** De la forme  $\varepsilon_2(E) \propto (E - E_g)^2$  avec  $E_g$  le valeur seuil de l'absorption.
- **Urbach** Elle est de forme  $\frac{A_u}{E} \exp(\frac{E}{E_u})$  avec  $A_u$  et  $E_u$  sont des constantes assurant la continuité de la fonction diélectrique de part et d'autre de cette zone. La fonction d'Urbach nous permet de modéliser la queue d'absorption à proximité de la transition indirecte  $E_g^{ID}$ .

Comme on peut le voir dans la figure, le paramètre  $E_g$  permet de définir le seuil de la transition tandis que les énergies  $E_t$  et  $E_p$  marquent les limites entre un comportement régi par les fonctions respectives d'Urbach et Cody. Nous avons fixé  $E_p$  à 0 afin de supprimer la partie Cody et ne garder qu'une fonction de forme Lorentzienne présentant une queue de transition de type Urbach. L'allure du modèle est présentée figure A.1 b).

En plus d'une fonction de Cody-Lorentz, un "pôle" équivalent à un oscillateur de Lorentz de largeur nulle permet de décrire la partie réelle de la fonction diélectrique dans l'UV au delà de la gamme de mesure. Nous avons fixé son énergie à la valeur correspondant aux transitions  $E_2$  à savoir 11 eV. Son amplitude est ajustable.

### A.0.0.2 Le modèle de Drude

Le modèle de Drude nous permet de décrire l'apport des porteurs libres à la fonction diélectrique du diamant non dopé. Nous le décrivons ici.

Considérons un gaz de porteurs sans interaction, de masse  $m = m^*m_e$ , de charge  $q$  et de concentration volumique  $N_{opt}$ . Ce dernier est irradié par un faisceau de lumière. La force électrostatique produite par ce champ électrique oscillant va induire le déplacement des porteurs (à une vitesse

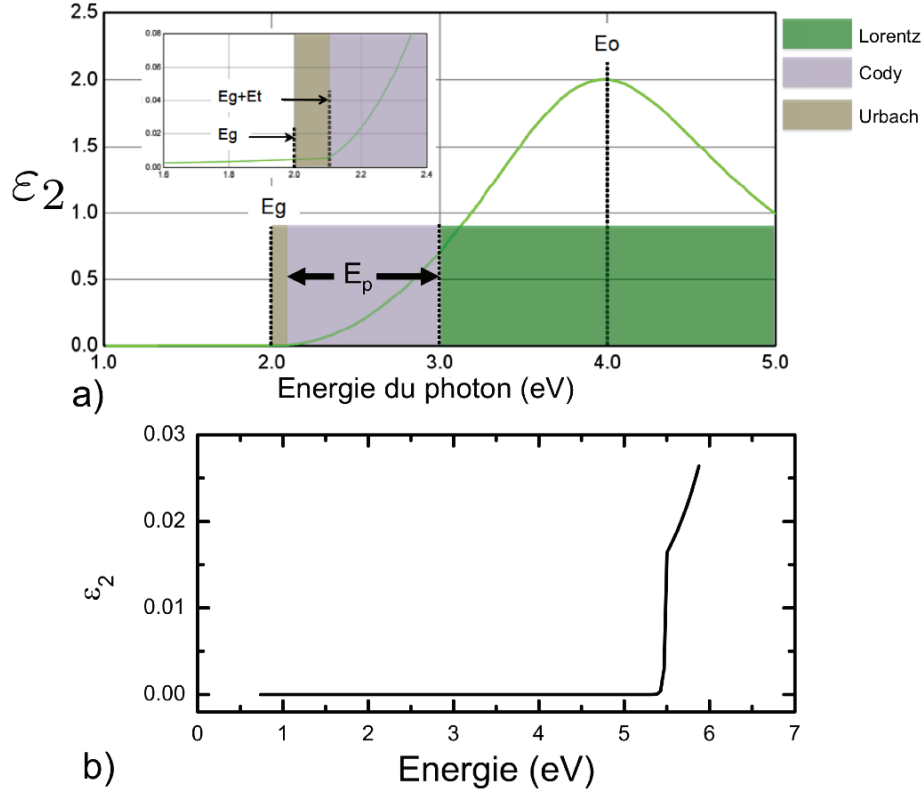


FIGURE A.1 – a) Allure de la fonction diélectrique  $\epsilon_2$  tel que définie par le modèle de Cody-Lorentz. b) Allure de la partie imaginaire de la fonction diélectrique que nous obtenons avec notre modèle.

$\vec{v}$ ). Ce mouvement est ralenti par les collisions et se modélise par une force de frottement dont le coefficient d'amortissement est donné par  $m/\tau_{opt}$  avec  $\tau_{opt}$  le temps de relaxation des porteurs. L'équation du mouvement de ce système est donnée par :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{m\vec{v}}{\tau_{opt}} = q\vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{A.1})$$

Elle a pour solution la vitesse des porteurs de la forme  $\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-i\omega t}$ .

La vitesse de déplacement des porteurs est liée au champ électrique par la relation :

$$\vec{j} = N_{opt} q \vec{v} = \sigma(\omega) \vec{E} \quad (\text{A.2})$$

où  $\sigma$  est la conductivité complexe.

En remplaçant  $\vec{v}$  et  $\vec{E}$  dans l'équation

La fonction diélectrique du système étant définie par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \epsilon_0} \quad (\text{A.3})$$

$\varepsilon_\infty$  est la constante diélectrique correspondant à toutes les autres contributions autres que celle des porteurs libre. Dans notre cas, ces autres contributions sont liées aux mécanismes inter-bandes définis ci-avant. Elles correspondent donc à  $\varepsilon_{nid}$ .

On a ainsi :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{nid} + i \frac{N_{opt} q^2 \tau_{opt}}{m \varepsilon_0 \omega (1 - i \omega \tau_{opt})} \quad (\text{A.4})$$

On retrouve les constantes diélectriques suivantes :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= \varepsilon_{nid} - \frac{N_{opt} q^2 \tau_{opt}^2}{m \varepsilon_0 (1 + \omega^2 \tau_{opt}^2)} \\ \varepsilon_2(\omega) &= \frac{N q^2 \tau_{opt}}{m \varepsilon_0 \omega (1 + \omega^2 \tau_{opt}^2)} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

### A.0.0.3 Modélisation de la Rugosité

Nous avons utilisé un modèle d'approximation du milieu effectif de Bruggeman [234] pour caractériser la rugosité de nos échantillons. Il s'agit d'ajouter au modèle une couche dont l'épaisseur correspond à la rugosité et dont la constante diélectrique  $\varepsilon_{eff}$  correspond un mélange constitué à 50% d'air ( $\varepsilon_{air}$ ) et 50% de la couche sous-jacente ( $\varepsilon_{couche}$ ). La fonction diélectrique de la couche effective est donnée par l'équation :

$$f \frac{\varepsilon_{couche} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{couche} + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\varepsilon_{air} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{air} + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (\text{A.6})$$

$f$  est une fonction représentant la fraction volumique de la phase  $\varepsilon_{air}$  dans  $\varepsilon_{couche}$  [235] soit  $f=0.5$  dans notre cas.

Notons que ce modèle n'est valable que dans le cas où l'amplitude de la rugosité est inférieur à la longueur d'onde du photon.

L'influence de la rugosité sur la fonction diélectrique d'une couche de diamant de type IIa est présentée figure A.2. Les constantes diélectriques ont été calculées à partir de celles provenant de la littérature [19] et pour des rugosités comprises entre 0 et 5 nm c'est à dire bien inférieures aux longueurs d'ondes caractéristiques de la mesure. Comme on peut le voir, l'effet de la rugosité sur les constantes diélectriques se situe aux de grande énergies. Aussi, dans ces gammes, on constate une augmentation de l'absorption ( $\varepsilon_2$ ) avec la rugosité et donc une diminution de la partie réelle  $\varepsilon_1$ .



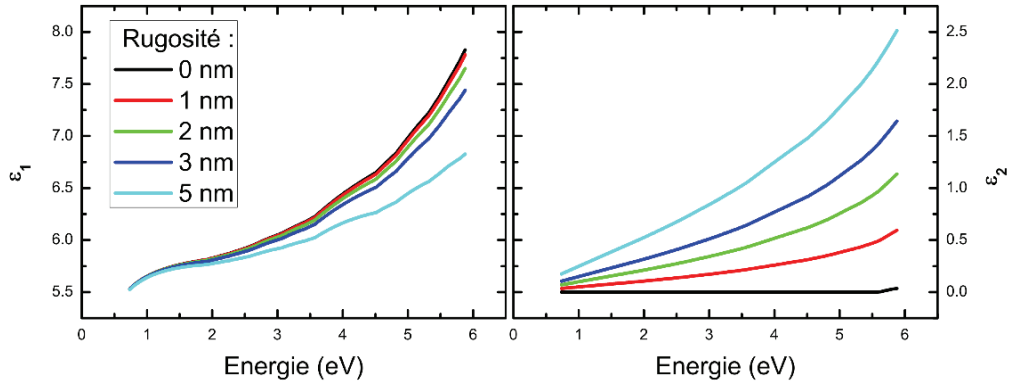


FIGURE A.2 – Evolution des constantes diélectrique d'un diamant de type IIa [19] en fonction de la rugosité. La fonction diélectrique est calculée à partir de la théorie des milieux effectifs.

# Bibliographie

- [1] G. Davies and T. Evans. Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 328(1574) :413–427, June 1972. (Cité en page 2.)
- [2] Clément Hébert, Jan Warnking, Antoine Depaulis, Laurie Amandine Garçon, Michel Mermoux, David Eon, Pascal Mailley, and Franck Omnès. Microfabrication, characterization and in vivo MRI compatibility of diamond microelectrodes array for neural interfacing. *Materials Science and Engineering : C*, 46 :25–31, January 2015. (Cité en page 3.)
- [3] Gaëlle Piret, Clément Hébert, Jean-Paul Mazellier, Lionel Rousseau, Emmanuel Scorsone, Myline Cottance, Gaëlle Lissorgues, Marc O. Heuschkel, Serge Picaud, Philippe Bergonzo, and Blaise Yvert. 3D-nanostructured boron-doped diamond for microelectrode array neural interfacing. *Biomaterials*, 53 :173–183, June 2015. (Cité en page 3.)
- [4] Sebastien Ruffinatto. *Carbon nanotubes grown on diamond, new composite material for bioelectronic*. Theses, Université de Grenoble, February 2012. (Cité en page 3.)
- [5] Christoph E. Nebel, Bohuslav Rezek, Dongchan Shin, Hiroshi Uetsuka, and Nianjun Yang. Diamond for bio-sensor applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(20) :6443, October 2007. (Cité en page 3.)
- [6] Robert F. Davis. Growth, Characterization and Device Development in Monocrystalline Diamond Films. Technical report, October 1993. (Cité en page 3.)
- [7] Wen L. Hsu. Gas phase kinetics during microwave plasma assisted diamond deposition : Is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral neutral interactions? *Journal of Applied Physics*, 72(7) :3102–3109, October 1992. (Cité en page 4.)
- [8] Mark C. McMaster, Wen L. Hsu, Michael E. Coltrin, David S. Dandy, and Ciaran Fox. Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source : CH<sub>4</sub> versus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. *Diamond and Related Materials*, 4(7) :1000–1008, May 1995. (Cité en page 4.)
- [9] S. M. Leeds, P. W. May, E. Bartlett, M. N. R. Ashfold, and K. N. Rosser. Molecular beam mass spectrometry studies of the gas-phase chemistry occurring during microwave plasma assisted chemical vapour deposition of diamond. *Diamond and Related Materials*, 8(8-9) :1377–1382, August 1999. (Cité en page 4.)
- [10] A. Kováts and P. Deák. Gas composition at the substrate in MW-CVD diamond growth : An old problem revisited. *Diamond and Related Materials*, 14(9) :1517–1521, September 2005. (Cité en page 4.)
- [11] Toshihiro Fujii and Michael Kareev. Mass spectrometric studies of a CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> microwave plasma under diamond deposition conditions. *Journal of Applied Physics*, 89(5) :2543–2546, March 2001. (Cité en page 4.)
- [12] Stephen J. Harris and D. G. Goodwin. Growth on the reconstructed diamond (100) surface. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(1) :23–28, January 1993. (Cité en page 4.)

- [13] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, and T. Inuzuka. Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films. *Applied Physics Letters*, 71(8) :1065–1067, August 1997. (Cité en page 5.)
- [14] Hiromitsu Kato, Satoshi Yamasaki, and Hideyo Okushi. n-type doping of (001)-oriented single-crystalline diamond by phosphorus. *Applied Physics Letters*, 86(22) :222111, May 2005. (Cité en page 6.)
- [15] J. Barjon, F. Jomard, and S. Morata. Arsenic-bound excitons in diamond. *Phys. Rev. B*, 89 :045201, Jan 2014. (Cité en page 6.)
- [16] J. E. Field. *The Properties of Diamond*. Academic Press, London ; New York, first edition edition, February 1979. (Cité en page 6.)
- [17] N Fujimori, T Imai, and A Doi. Characterization of conducting diamond films. *Vacuum*, 36(1-3) :99–102, January 1986. (Cité en page 6.)
- [18] J. Cifre, J. Puigdollers, M. C. Polo, and J. Esteve. Trimethylboron doping of CVD diamond thin films. *Diamond and Related Materials*, 3(4-6) :628–631, April 1994. (Cité en page 6.)
- [19] D. E. Edwards and H. R. Philipp. Hadbook of optical constants of solids. In *Hadbook of Optical Constants of Solids*, pages 665–673. E. Palik, academic press inc. edition, 1985. (Cité en pages 6, 69, 175 et 176.)
- [20] Robert Robertson, J. J. Fox, and A. E. Martin. Two types of diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 232(707-720) :463–535, 1934. (Cité en page 7.)
- [21] W. Kaiser and W. L. Bond. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. *Phys. Rev.*, 115 :857–863, Aug 1959. (Cité en page 7.)
- [22] R.G. Farrer. On the substitutional nitrogen donor in diamond. *Solid State Communications*, 7(9) :685 – 688, 1969. (Cité en page 7.)
- [23] W. C. Walker and J. Osantowski. Ultraviolet optical properties of diamond. *Phys. Rev.*, 134 :A153–A157, Apr 1964. (Cité en page 8.)
- [24] R. A. Roberts and W. C. Walker. Optical study of the electronic structure of diamond. *Phys. Rev.*, 161 :730–735, Sep 1967. (Cité en page 8.)
- [25] H. R. Phillip and E. A. Taft. Kramers-kronig analysis of reflectance data for diamond. *Phys. Rev.*, 136 :A1445–A1448, Nov 1964. (Cité en page 8.)
- [26] David F. Edwards and Ellen Ochoa. Infrared refractive index of diamond. *J. Opt. Soc. Am.*, 71(5) :607–608, May 1981. (Cité en page 8.)
- [27] Jeyasingh Nithianandam and J. C. Rife. Synchrotron X-ray optical properties of natural diamond. *Phys. Rev. B*, 47 :3517–3521, Feb 1993. (Cité en page 8.)
- [28] Adachi Sadao. Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors : numerical data and graphical information. In *Optical constants of crystalline and amorphous semiconductors : numerical data and graphical information*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999. (Cité en page 8.)

- [29] James R. Chelikowsky and Steven G. Louie. First-principles linear combination of atomic orbitals method for the cohesive and structural properties of solids : Application to diamond. *Phys. Rev. B*, 29 :3470–3481, Mar 1984. (Cité en page 8.)
- [30] C. D. Clark, P. J. Dean, and P. V. Harris. Intrinsic edge absorption in diamond. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 277(1370) :312–329, February 1964. (Cité en page 8.)
- [31] J. H. de Boer and E. J. W. Verwey. Semi-conductors with partially and with completely filled 3D-lattice bands. *Proceedings of the Physical Society*, 49(4S) :59, August 1937. (Cité en page 9.)
- [32] P. W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev.*, 109 :1492–1505, Mar 1958. (Cité en pages 9 et 12.)
- [33] *Hopping and Related Phenomena by Hellmut Fritzsche, M. Pollak / Waterstones.com*. Singapore, World Scientific edition, 1989. (Cité en page 11.)
- [34] B. I. Shklovskii and A. L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Berlin, springer-verlag edition, 1988. (Cité en page 11.)
- [35] Peter Phillip Edwards and Michell J. Sienko. Universality aspects of the metal-nonmetal transition in condensed media. *Phys. Rev. B*, 17 :2575–2581, Mar 1978. (Cité en page 12.)
- [36] Philipp Achatz. *Superconductivity in diamond and related materials*. Theses, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, November 2008. (Cité en pages 12, 23, 26, 36, 122, 126, 127 et 138.)
- [37] A. F. Ioffe and A. R. Regel. Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors. *Prog. Semicond.*, 4 :237–291, 1960. (Cité en page 12.)
- [38] D. J. Thouless. Electrons in disordered systems and the theory of localization. *Physics Reports*, 13(3) :93–142, October 1974. (Cité en page 12.)
- [39] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan. Scaling Theory of Localization : Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions. *Physical Review Letters*, 42(10) :673–676, March 1979. (Cité en page 12.)
- [40] W. L. McMillan. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Phys. Rev.*, 167 :331–344, Mar 1968. (Cité en pages 13, 20 et 139.)
- [41] B. L. Altshuler and A. G. Aronov. Zero bias anomaly in tunnel resistance and electron-electron interaction. *Solid State Communications*, 30(3) :115–117, April 1979. (Cité en page 15.)
- [42] H. K. Onnes. Untitled. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, 119, 120 122, 1911. (Cité en page 17.)
- [43] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21(44) :787–788, November 1933. (Cité en page 17.)
- [44] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 108 :1175–1204, Dec 1957. (Cité en page 17.)

- [45] F. London and H. London. The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 149(866) :71–88, March 1935. (Cité en page 18.)
- [46] V. L. Ginzburg and L. D. Landau. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20 :1064, 1950. (Cité en page 18.)
- [47] A.A. Abrikosov. On the Magnetic properties of superconductors of the second group. *Sov.Phys.JETP*, 5 :1174–1182, 1957. (Cité en page 18.)
- [48] U. Essmann and H. Träuble. The direct observation of individual flux lines in type II superconductors. *Physics Letters A*, 24(10) :526–527, May 1967. (Cité en page 19.)
- [49] A. B. Migdal. Interaction between electrons and the lattice vibrations in a normal metal. *JETP*, 34 :1436–46, 1958. (Cité en page 20.)
- [50] G. M. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *JETP*, 11(3) :696–702, 1960. (Cité en page 20.)
- [51] Lilia Boeri, Jens Kortus, and O. K. Andersen. Three-dimensional  $\text{MgB}_2$  type superconductivity in hole-doped diamond. *Physical Review Letters*, 93(23) :237002, November 2004. (Cité en pages 20, 29, 31, 32, 33, 34, 147 et 148.)
- [52] T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, and T. Oguchi. Origin of the metallic properties of heavily boron-doped superconducting diamond. *Nature*, 438(7068) :647–650, December 2005. (Cité en page 21.)
- [53] Conrad J. Rauch. Millimeter cyclotron resonance experiments in diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 7 :83–84, Aug 1961. (Cité en page 21.)
- [54] H. Guyot, P. Achatz, A. Nicolaou, P. Le Fèvre, F. Bertran, A. Taleb-Ibrahimi, and E. Bustarret. Band structure parameters of metallic diamond from angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 92 :045135, Jul 2015. (Cité en pages 21, 76 et 78.)
- [55] M. Willatzen, M. Cardona, and N. Christensen. Linear muffin-tin-orbital and k.p calculations of effective masses and band structure of semiconducting diamond. *Physical Review B*, 50(24) :18054–18059, December 1994. (Cité en pages 21, 22, 76, 78 et 129.)
- [56] L. Reggiani, S. Bosi, C. Canali, F. Nava, and S. F. Kozlov. On the lattice scattering and effective mass of holes in natural diamond. *Solid State Communications*, 30(6) :333–335, May 1979. (Cité en pages 21, 76 et 78.)
- [57] P. Lawaetz. Valence-band parameters in cubic semiconductors. *Physical Review B*, 4(10) :3460–3467, November 1971. (Cité en pages 21, 76 et 78.)
- [58] M. I. Eremets. Semiconducting diamond. *Semiconductor Science and Technology*, 6(6) :439, June 1991. (Cité en pages 21, 76 et 78.)
- [59] Proceedings of the international conference on the physics of semiconductors held at exeter, july 16-20, 1962. *Journal of Electronics and Control*, 14(3) :348–348, March 1963. (Cité en pages 21, 76 et 78.)
- [60] Nobuko Naka, Katsuyuki Fukai, Yushi Handa, and Ikuko Akimoto. Direct measurement via cyclotron resonance of the carrier effective masses in pristine diamond. *Phys. Rev. B*, 88 :035205, Jul 2013. (Cité en pages 21, 76, 78, 124 et 129.)

- [61] J. Kono, S. Takeyama, T. Takamasu, N. Miura, N. Fujimori, Y. Nishibayashi, T. Nakajima, and K. Tsuji. High-field cyclotron resonance and valence-band structure in semiconducting diamond. *Phys. Rev. B*, 48 :10917–10925, Oct 1993. (Cité en pages 21, 76 et 78.)
- [62] V. K. Bashenov, A. G. Gontar, and A. G. Petukhov. Excited states of a shallow acceptor in semiconducting diamond from photoconductivity spectra. *physica status solidi (b)*, 108(2) :K139–K142, 1981. (Cité en pages 21 et 76.)
- [63] T. Klein, P. Achatz, J. Kacmarcik, C. Marcenat, F. Gustafsson, J. Marcus, E. Bustarret, J. Pernot, F. Omnes, Bo E. Sernelius, C. Persson, A. Ferreira da Silva, and C. Cytermann. Metal-insulator transition and superconductivity in boron-doped diamond. *Physical Review B*, 75(16) :165313, April 2007. (Cité en pages 22, 25, 26, 27, 30, 31, 32, 36, 125, 126, 129, 137, 138, 140, 144, 145 et 164.)
- [64] M. Gruenewald, H. Mueller, P. Thomas, and D. Wuertz. The hopping hall mobility. a percolation approach. *Solid State Communications*, 38(11) :1011–1014, June 1981. (Cité en page 25.)
- [65] T. Tshepe, C. Kasl, J. F. Prins, and M. J. R. Hoch. Metal-insulator transition in boron-ion-implanted diamond. *Physical Review B*, 70(24) :245107, December 2004. (Cité en pages 25 et 26.)
- [66] Toshimaro Sato, Kazutoshi Ohashi, Hiroyuki Sugai, Takashi Sumi, Katsuji Haruna, Hiroshi Maeta, Norimasa Matsumoto, and Hideo Otsuka. Transport of heavily boron-doped synthetic semiconductor diamond in the hopping regime. *Phys. Rev. B*, 61 :12970–12976, May 2000. (Cité en page 25.)
- [67] Gerd Bergmann. Weak localization in thin films : a time-of-flight experiment with conduction electrons. *Physics Reports*, 107(1) :1–58, May 1984. (Cité en page 25.)
- [68] Akihiro Kawano, Hitoshi Ishiwata, Shingo Iriyama, Ryosuke Okada, Takahide Yamaguchi, Yoshihiko Takano, and Hiroshi Kawarada. Superconductor-to-insulator transition in boron-doped diamond films grown using chemical vapor deposition. *Physical Review B*, 82(8) :085318, August 2010. (Cité en pages 26, 28, 30, 31, 34, 104, 126, 127, 137, 145, 146, 147 et 164.)
- [69] E. Bourgeois, E. Bustarret, P. Achatz, F. Omn s, and X. Blase. Impurity dimers in superconducting B-doped diamond : Experiment and first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 74 :094509, Sep 2006. (Cité en pages 26 et 128.)
- [70] G. Hertel, D. J. Bishop, E. G. Spencer, J. M. Rowell, and R. C. Dynes. Tunneling and transport measurements at the metal-insulator transition of amorphous nbsi. *Physical Review Letters*, 50(10) :743–746, March 1983. (Cité en page 26.)
- [71] G. A. Thomas, Y. Ootuka, S. Katsumoto, S. Kobayashi, and W. Sasaki. Evidence for localization effects in compensated semiconductors. *Phys. Rev. B*, 25 :4288–4290, Mar 1982. (Cité en page 26.)
- [72] M. J. Hirsch, U. Thomanschefsky, and D. F. Holcomb. Critical behavior of the zero-temperature conductivity in compensated silicon, Si : (P,B). *Physical Review B*, 37(14) :8257–8261, May 1988. (Cité en page 26.)

- [73] A. G. Zabrodskii and K. N. Zinov'eva. Low-temperature conductivity and metal-insulator transition in compensated n-Ge. *JETP*, 86 :727–742, 1984. (Cité en page 26.)
- [74] Y. Ootuka, H. Matsuoka, and S. Kobayashi. *Anderson Localization*. Berlin, Springer-Verlag edition. (Cité en page 26.)
- [75] W. L. McMillan. Scaling theory of the metal-insulator transition in amorphous materials. *Physical Review B*, 24(5) :2739–2743, September 1981. (Cité en page 26.)
- [76] M. Yamaguchi, N. Nishida, T. Furubayashi, K. Morigaki, H. Ishimoto, and K. Ono. Metal-nonmetal transition and superconductivity in amorphous Si(1-x)Au(x) System. *Physica B+C*, 117?118, Part 2 :694–696, March 1983. (Cité en pages 26 et 142.)
- [77] M. Rohde and H. Micklitz. Indication of universal behavior of Hall conductivity near the metal-insulator transition in disordered systems. *Physical Review B*, 36(14) :7572–7575, November 1987. (Cité en page 26.)
- [78] David Pines. Superconductivity in the periodic system. *Phys. Rev.*, 109 :280–287, Jan 1958. (Cité en page 27.)
- [79] Mahito Kohmoto and Yasutami Takada. Superconductivity from an insulator. *Journal of the Physical Society of Japan*, 59(5) :1541–1544, May 1990. (Cité en page 27.)
- [80] R. A. Hein, J. W. Gibson, R. S. Allgaler, B. B. Houston, Jr R. Mazelsky, and R. C. Miller. *Low Temperature Physics*, volume LT9. Plenum Press, New York, J. G. Daunt et al. edition, 1965. (Cité en page 27.)
- [81] J. K. Hulm, C. K. Jones, D. W. Deis, H. A. Fairbank, and P. A. Lawless. Superconducting interactions in tin telluride. *Phys. Rev.*, 169 :388–394, May 1968. (Cité en page 27.)
- [82] R. A. Hein, J. W. Gibson, R. Mazelsky, R. C. Miller, and J. K. Hulm. Superconductivity in germanium telluride. *Phys. Rev. Lett.*, 12 :320–322, Mar 1964. (Cité en page 27.)
- [83] Leonard Finegold. Germanium telluride : Specific heat and superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 13 :233–234, Aug 1964. (Cité en page 27.)
- [84] B. Lalevic. The existence of the superconducting state in semiconducting PbTe compounds. *Physics Letters*, 16(3) :206–207, June 1965. (Cité en page 27.)
- [85] J. K. Hulm, M. Ashkin, D. W. Deis, and C. K. Jones. Chapter 5 Superconductivity in Semiconductors and Semi-Metals. In C. J. Gorter, editor, *Progress in Low Temperature Physics*, volume 6, pages 205–242. Elsevier, 1970. (Cité en page 27.)
- [86] R. M. Bozorth, F. Holtzberg, and S. Methfessel. Superconducting lanthanum chalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, 14 :952–953, Jun 1965. (Cité en page 27.)
- [87] F. Holtzberg, P. E. Seiden, and S. von Molnar. Superconductivity in the lanthanum selenide system. *Phys. Rev.*, 168 :408–412, Apr 1968. (Cité en page 27.)
- [88] J. F. Schooley, W. R. Hosler, and Marvin L. Cohen. Superconductivity in semiconducting  $\text{SrTiO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, 12 :474–475, Apr 1964. (Cité en page 27.)
- [89] J. F. Schooley, W. R. Hosler, E. Ambler, J. H. Becker, Marvin L. Cohen, and C. S. Koonce. Dependence of the superconducting transition temperature on carrier concentration in semiconducting  $\text{SrTiO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, 14 :305–307, Mar 1965. (Cité en page 27.)



- [90] D. Connétable, V. Timoshevskii, B. Masenelli, J. Beille, J. Marcus, B. Barbara, A. M. Saitta, G.-M. Rignanes, P. Mélinon, S. Yamanaka, and X. Blase. Superconductivity in doped sp<sup>3</sup> semiconductors : The case of the clathrates. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :247001, Dec 2003. (Cité en pages 28 et 33.)
- [91] Hitoshi Kawaji, Hiro-omi Horie, Shoji Yamanaka, and Mitsuo Ishikawa. Superconductivity in the silicon clathrate compound (na,ba)xsi<sub>46</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :1427–1429, Feb 1995. (Cité en page 28.)
- [92] X. Blase. Quasiparticle band structure and screening in silicon and carbon clathrates. *Phys. Rev. B*, 67 :035211, Jan 2003. (Cité en pages 28, 29, 32, 147 et 148.)
- [93] Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani, and Jun Akimitsu. Superconductivity at 39k in magnesium diboride. *Nature*, 410(6824) :63–64, March 2001. (Cité en page 28.)
- [94] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel’nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, and S. M. Stishov. Superconductivity in diamond. *Nature*, 428(6982) :542–545, April 2004. (Cité en pages 28 et 32.)
- [95] Yoshihiko Takano, Masanori Nagao, Isao Sakaguchi, Minoru Tachiki, Takeshi Hatano, Kensaku Kobayashi, Hitoshi Umezawa, and Hiroshi Kwarada. Superconductivity in diamond thin films well above liquid helium temperature. *Applied Physics Letters*, 85(14) :2851–2853, October 2004. (Cité en page 28.)
- [96] K. Winzer, D. Bogdanov, and Ch. Wild. Electronic properties of boron-doped diamond on the border between the normal and the superconducting state. *Physica C : Superconductivity*, 432 :65–70, November 2005. (Cité en pages 28 et 29.)
- [97] E. Bustarret, J. Kacmarcik, C. Marcenat, E. Gheeraert, C. Cytermann, J. Marcus, and T. Klein. Dependence of the Superconducting Transition Temperature on the Doping Level in Single-Crystalline Diamond Films. *Physical Review Letters*, 93(23) :237005, December 2004. (Cité en pages 28, 29 et 145.)
- [98] Jonathan E. Moussa and Marvin L. Cohen. Constraints on the conditions for superconductivity in heavily boron-doped diamond. *Phys. Rev. B*, 77 :064518, Feb 2008. (Cité en page 28.)
- [99] Hiroyuki Okazaki, Takanori Wakita, Takayuki Muro, Tetsuya Nakamura, Yuji Muraoka, Takayoshi Yokoya, Shin-ichiro Kurihara, Hiroshi Kwarada, Tamio Oguchi, and Yoshihiko Takano. Signature of high T<sub>c</sub> above 25 K in high quality superconducting diamond. *Applied Physics Letters*, 106(5) :052601, February 2015. (Cité en pages 28, 34 et 159.)
- [100] J. Kacmarcik, C. Marcenat, C. Cytermann, A. Ferreira da Silva, L. Ortega, F. Gustafsson, J. Marcus, T. Klein, E. Gheeraert, and Etienne Bustarret. Superconductivity in boron-doped homoepitaxial (001)-oriented diamond layers. *physica status solidi (a)*, 202(11) :2160–2165, 2005. (Cité en pages 29, 127 et 145.)
- [101] M. Ortolani, S. Lupi, L. Baldassarre, U. Schade, P. Calvani, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, and H. Kwarada. Low-Energy Electrodynamics of Superconducting Diamond. *Physical Review Letters*, 97(9) :097002, August 2006. (Cité en page 29.)



- [102] B. Sacépé, C. Chapelier, C. Marcenat, J. Kacmarcik, T. Klein, M. Bernard, and E. Bustarret. Tunneling spectroscopy and vortex imaging in boron-doped diamond. *Physical Review Letters*, 96(9) :097006, March 2006. (Cité en pages 29, 30 et 155.)
- [103] E. Bustarret, P. Achatz, B. Sacépé, C. Chapelier, C. Marcenat, L. Ortéga, and T. Klein. Metal-to-insulator transition and superconductivity in boron-doped diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366(1863) :267–279, January 2008. (Cité en page 29.)
- [104] B. Sacépé, C. Chapelier, C. Marcenat, J. Kacmarcik, T. Klein, F. Omnès, and E. Bustarret. Experimental indications of a bcs behaviour in superconducting diamond. *physica status solidi (a)*, 203(13) :3315–3323, October 2006. (Cité en page 29.)
- [105] H. J. Xiang, Zhenyu Li, Jinlong Yang, J. G. Hou, and Qingshi Zhu. Electron-phonon coupling in a boron-doped diamond superconductor. *Physical Review B*, 70(21) :212504, December 2004. (Cité en pages 29, 31, 32, 147 et 148.)
- [106] Yanming Ma, John S. Tse, Tian Cui, Dennis D. Klug, Lijun Zhang, Yu Xie, Yingli Niu, and Guangtian Zou. First-principles study of electron-phonon coupling in hole- and electron-doped diamonds in the virtual crystal approximation. *Physical Review B*, 72(1) :014306, July 2005. (Cité en pages 29, 32, 147 et 148.)
- [107] X. Blase, Ch. Adessi, and D. Connétable. Role of the Dopant in the superconductivity of diamond. *Physical Review Letters*, 93(23) :237004, November 2004. (Cité en pages 29 et 31.)
- [108] Z. L. Wang, Q. Luo, L. W. Liu, C. Y. Li, H. X. Yang, H. F. Yang, J. J. Li, X. Y. Lu, Z. S. Jin, L. Lu, and C. Z. Gu. The superconductivity in boron-doped polycrystalline diamond thick films. *Diamond and Related Materials*, 15(48) :659–663, April 2006. (Cité en page 29.)
- [109] R. Nishizaki, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, and N. Kobayashi. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of superconducting boron-doped diamond films. *Science and Technology of Advanced Materials*, 7(S22-S26), 2006. (Cité en page 29.)
- [110] A. Troyanovskiy, T. Nishizaki, and E. Ekimov. STM/STS study of superconducting diamond. *Science and Technology of Advanced Materials*, 7(S27-S30), 2006. (Cité en page 29.)
- [111] K. Ishizaka, R. Eguchi, S. Tsuda, T. Yokoya, A. Chainani, T. Kiss, T. Shimojima, T. Togashi, S. Watanabe, C.-T. Chen, C. Q. Zhang, Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, T. Takenouchi, H. Kawarada, and S. Shin. Observation of a Superconducting Gap in Boron-Doped Diamond by Laser-Excited Photoemission Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 98(4) :047003, January 2007. (Cité en page 29.)
- [112] B. Mitrovic, H. G. Zarate, and J. P. Carbotte. The ratio  $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c}$  within Eliashberg theory. *Physical Review B*, 29(1) :184–190, January 1984. (Cité en page 30.)
- [113] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, A. V. Rakhmanina, N. N. Mel'nik, R. A. Sadykov, and J. D. Thompson. High-pressure synthesis and characterization of superconducting boron-doped

- diamond. *Science and Technology of Advanced Materials*, 7(S1) :S2, August 2006. (Cité en page 29.)
- [114] M. Hoesch, T. Fukuda, T. Takenouchi, J. P. Sutter, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, N. Nagao, Y. Takano, H. Kawarada, and J. Mizuki. Acoustic and optical phonons in metallic diamond. *Science and Technology of Advanced Materials*, 7(S31-S36), 2006. (Cité en page 29.)
- [115] M. Hoesch, T. Fukuda, J. Mizuki, T. Takenouchi, H. Kawarada, J. P. Sutter, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, M. Nagao, and Y. Takano. Phonon softening in superconducting diamond. *Physical Review B*, 75(14) :140508, April 2007. (Cité en pages 29 et 30.)
- [116] Natalia Dubrovinskaia, Leonid Dubrovinsky, Thomas Papageorgiou, Alexey Bosak, Michael Krisch, Hans F. Braun, and Joachim Wosnitza. Large carbon-isotope shift of TC in boron-doped diamond. *Applied Physics Letters*, 92(13) :132506, March 2008. (Cité en pages 30 et 164.)
- [117] Evgeny A. Ekimov, Vladimir A. Sidorov, Andrey V. Zoteev, Julia B. Lebed, Joe D. Thompson, and Sergey M. Stishov. Structure and superconductivity of isotope-enriched boron-doped diamond. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(4) :044210, December 2008. (Cité en page 30.)
- [118] P. Achatz, F. Omn s, L. Ort ga, C. Marcenat, J. Vac k, V. Hnatowicz, U. K ster, F. Jomard, and E. Bustarret. Isotopic substitution of boron and carbon in superconducting diamond epilayers grown by {MPCVD}. *Diamond and Related Materials*, 19(7?9) :814 – 817, 2010. Proceedings of Diamond 2009, The 20th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, Part 2. (Cité en page 30.)
- [119] K.-W. Lee and W. E. Pickett. Superconductivity in Boron-Doped Diamond. *Physical Review Letters*, 93(23) :237003, November 2004. (Cité en page 31.)
- [120] Feliciano Giustino, Jonathan R. Yates, Ivo Souza, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Electron-Phonon Interaction via Electronic and Lattice Wannier Functions : Superconductivity in Boron-Doped Diamond Reexamined. *Physical Review Letters*, 98(4) :047005, January 2007. (Cité en pages 31, 32 et 148.)
- [121] Y. Ohta. Theoretical Aspects of Superconductivity in Boron-Doped Diamond. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 17(1), 2007. (Cité en page 31.)
- [122] R. J. Soulen, M. S. Osofsky, and L. D. Cooley. Influence of screening on the superconductive transition temperature. *Physical Review B*, 68(9) :094505, September 2003. (Cité en page 32.)
- [123] D. Cammilleri, F. Fossard, D. D barre, C. Tran Manh, C. Dubois, E. Bustarret, C. Marcenat, P. Achatz, D. Bouchier, and J. Boulmer. Highly doped Si and Ge formed by GILD (gas immersion laser doping) ; from GILD to superconducting silicon. *Thin Solid Films*, 517(1) :75–79, November 2008. (Cité en page 33.)
- [124] E. Bustarret, C. Marcenat, P. Achatz, J. Kacmarcik, F. Lévy, A. Huxley, L. Ort ga, E. Bourgeois, X. Blase, D. D barre, and J. Boulmer. Superconductivity in doped cubic silicon. *Nature*, 444(7118) :465–468, November 2006. (Cité en page 33.)

- [125] F. Dahlem, T. Kociniewski, C. Marcenat, A. Grockowiak, L. M. A. Pascal, P. Achatz, J. Boulmer, D. Débarre, T. Klein, E. Bustarret, and H. Courtois. Subkelvin tunneling spectroscopy showing bardeen-cooper-schrieffer superconductivity in heavily boron-doped silicon epilayers. *Phys. Rev. B*, 82 :140505, Oct 2010. (Cité en page 33.)
- [126] C. Marcenat, J. Kacmarcik, R. Piquerel, P. Achatz, G. Prudon, C. Dubois, B. Gautier, J. C. Dupuy, E. Bustarret, L. Ortega, T. Klein, J. Boulmer, T. Kociniewski, and D. Debarre. Low-temperature transition to a superconducting phase in boron-doped silicon films grown on (001)-oriented silicon wafers. *Phys. Rev. B*, 81 :020501, Jan 2010. (Cité en pages 33, 35 et 149.)
- [127] Audrey Grockowiak. *Supraconductivité et propriétés physiques du silicium très fortement dop *. PhD thesis, Grenoble, November 2012. (Cité en pages 33 et 149.)
- [128] A. Grockowiak, T. Klein, H. Cercellier, F. Levy-Bertrand, X. Blase, J. Kacmarcik, T. Kociniewski, F. Chiodi, D. Debarre, G. Prudon, C. Dubois, and C. Marcenat. Thickness dependence of the superconducting critical temperature in heavily doped Si :B epilayers. *Physical Review B*, 88(6) :064508, August 2013. WOS :000323032300008. (Cité en pages 33, 34, 152 et 160.)
- [129] A. M. Finkel’stein. Suppression of superconductivity in homogeneously disordered systems. *Physica B : Condensed Matter*, 197(14) :636–648, March 1994. (Cité en pages 34 et 153.)
- [130] Matthew P. A. Fisher. Quantum phase transitions in disordered two-dimensional superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :923–926, Aug 1990. (Cité en page 35.)
- [131] P. Achatz, E. Bustarret, C. Marcenat, R. Piquerel, T. Dubouchet, C. Chapelier, A. M. Bonnot, O. A. Williams, K. Haenen, W. Gajewski, J. A. Garrido, and M. Stutzmann. Metal-insulator transition and superconductivity in highly boron-doped nanocrystalline diamond films. *physica status solidi (a)*, 206(9) :1978–1985, September 2009. (Cité en pages 35 et 37.)
- [132] G. Sambandamurthy, L. W. Engel, A. Johansson, and D. Shahar. Superconductivity-related insulating behavior. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :107005, Mar 2004. (Cité en page 35.)
- [133] S. Kitagoh, R. Okada, A. Kawano, M. Watanabe, Y. Takano, T. Yamaguchi, T. Chikyow, and H. Kawarada. Cross-sectional TEM study and film thickness dependence of  $t_c$  in heavily boron-doped superconducting diamond. *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 470 :S610–S612, December 2010. WOS :000286075700261. (Cité en pages 35, 104, 110, 112, 113, 150, 152, 164 et 170.)
- [134] Alexandre Fiori. *Nouvelles générations de structures en diamant dopé au bore par techniques de delta-dopage pour l’électronique de puissance : croissance par CVD et caractérisation*. PhD thesis, 2012. (Cité en pages 36, 42, 66, 85, 99, 104 et 111.)
- [135] P. Gonon, E. Gheeraert, A. Deneuville, and L. Abello. Raman study of diamond films deposited by mpcvd : effect of the substrate position. *Thin Solid Films*, 256(1-2) :13 – 22, 1995. (Cité en page 66.)
- [136] Céline Baron. *Dopage au bore et défauts associés dans des couches homoépitaxiées de diamant*. PhD thesis, 2005. Thèse de doctorat dirigée par Deneuville, Alain Micro et nano-électronique Grenoble 1 2005. (Cité en page 66.)

- [137] H. Kawarada, H. Matsuyama, Y. Yokota, T. Sogi, A. Yamaguchi, and A. Hiraki. Excitonic recombination radiation in undoped and boron-doped chemical-vapor-deposited diamonds. *Phys. Rev. B*, 47 :3633–3637, Feb 1993. (Cité en page 66.)
- [138] Franck Omnès, Pierre Muret, Pierre-Nicolas Volpe, Mamadou Wade, Julien Pernot, and François Jomard. Study of boron doping in MPCVD grown homoepitaxial diamond layers based on cathodoluminescence spectroscopy, secondary ion mass spectroscopy and capacitance voltage measurements. *Diamond and Related Materials*, 20(7) :912 – 916, 2011. (Cité en page 66.)
- [139] M. Kadri, D. Araujo, M. Wade, A. Deneuve, and E. Bustarret. Effect of oxygen on the cathodoluminescence signal from excitons, impurities and structural defects in homoepitaxial (100) diamond films. *Diamond and Related Materials*, 14(3-7) :566 – 569, 2005. Proceedings of Diamond 2004, the 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide. (Cité en page 66.)
- [140] M. Wade, P. Muret, F. Omnès, and A. Deneuve. Technology and electrical properties of ohmic contacts and schottky diodes on homoepitaxial layers grown on (100) diamond surfaces. *Diamond and Related Materials*, 15(4-8) :614 – 617, 2006. Diamond 2005 Proceedings of Diamond 2005, the 16th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide. (Cité en page 66.)
- [141] Stephen J. Harris and Anita M. Weiner. Effects of oxygen on diamond growth. *Applied Physics Letters*, 55(21), 1989. (Cité en page 66.)
- [142] W.A. Weimer, F.M. Cerio, and C.E. Johnson. Examination of the chemistry involved in microwave plasma assisted chemical vapor deposition of diamond. *Journal of Materials Research*, 6 :2134–2144, 1991. (Cité en page 66.)
- [143] Harker. Temperature and reactive etching effects on the microstructure of microwave plasma deposited diamond films. *Journal of Materials Research*, 5 :818–823, 1990. (Cité en page 66.)
- [144] Yue Cong, R. W. Collins, Glenn F. Epps, and H. Windischmann. Spectroellipsometry characterization of optical quality vapor-deposited diamond thin films. *Applied Physics Letters*, 58(8), 1991. (Cité en page 67.)
- [145] I. Pintér, P. Petrik, E. Szilágyi, Sz. Kátai, and P. Deák. Characterization of nucleation and growth of MW-CVD diamond films by spectroscopic ellipsometry and ion beam analysis methods. *Diamond and Related Materials*, 6(11) :1633 – 1637, 1997. (Cité en page 67.)
- [146] S. Gupta, B. R. Weiner, and G. Morell. Ex situ spectroscopic ellipsometry investigation of the layered structure of polycrystalline diamond thin films grown by electron cyclotron resonance-assisted chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 90(3), 2001. (Cité en page 67.)
- [147] N. Cella, H. El Rhaleb, J.P. Roger, D. Fournier, E. Anger, and A. Gicquel. Ex-situ spectroscopic ellipsometry studies of micron thick CVD diamond films. *Diamond and Related Materials*, 5(12) :1424 – 1432, 1996. (Cité en page 67.)
- [148] R.W Collins, Y Cong, Y.-T Kim, K Vedam, Y Liou, A Inspektor, and R Messier. Real-time and spectroscopic ellipsometry characterization of diamond and diamond-like carbon.

- Thin Solid Films*, 181(1-2) :565 – 578, 1989. International Conference on Metallurgical Coatings, San Diego, 1989. (Cité en page 67.)
- [149] R. W. Collins, Yue Cong, H. V. Nguyen, Ilsin An, K. Vedam, T. Badzian, and R. Messier. Real time spectroscopic ellipsometry characterization of the nucleation of diamond by filament-assisted chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 71(10), 1992. (Cité en page 67.)
- [150] Joungchel Lee, Byungyou Hong, R. Messier, and R.W Collins. Application of real-time spectroscopic ellipsometry for the development of low-temperature diamond film growth processes. *Thin Solid Films*, 313-314(0) :506 – 510, 1998. (Cité en page 67.)
- [151] Joungchel Lee, P. I. Rovira, Ilsin An, and R. W. Collins. Rotating-compensator multi-channel ellipsometry for characterization of the evolution of nonuniformities in diamond thin-film growth. *Applied Physics Letters*, 72(8), 1998. (Cité en page 67.)
- [152] Byungyou Hong, Joungchel Lee, R.W. Collins, Yalei Kuang, W. Drawl, R. Messier, T.T. Tsong, and Y.E. Strausser. Effects of processing conditions on the growth of nanocrystalline diamond thin films : real time spectroscopic ellipsometry studies. *Diamond and Related Materials*, 6(1) :55 – 80, 1997. (Cité en page 67.)
- [153] Yasuaki Hayashi, Xi Li, and Shigehiro Nishino. Ellipsometric monitoring of an oriented diamond nucleation process in bias-enhanced chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 71(20), 1997. (Cité en page 67.)
- [154] Yasuaki Hayashi, William Drawl, R. W. Collins, and Russell Messier. In-process ellipsometric monitoring of diamond film growth by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 60(23), 1992. (Cité en page 67.)
- [155] S. Gupta, A. Dudipala, O. A. Williams, K. Haenen, and E. Bohannan. Ex situ variable angle spectroscopic ellipsometry studies on chemical vapor deposited boron-doped diamond films : Layered structure and modeling aspects. *Journal of Applied Physics*, 104(7), 2008. (Cité en page 67.)
- [156] A. Zimmer, O. A. Williams, K. Haenen, and H. Terryn. Optical properties of heavily boron-doped nanocrystalline diamond films studied by spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Letters*, 93(13), 2008. (Cité en page 67.)
- [157] S. Logothetidis, J. Petalas, H. M. Polatoglou, and D. Fuchs. Origin and temperature dependence of the first direct gap of diamond. *Phys. Rev. B*, 46 :4483–4494, Aug 1992. (Cité en page 67.)
- [158] N. Kumagai, S. Yamasaki, and H. Okushi. Optical characterization of surface roughness of diamond by spectroscopic ellipsometry. *Diamond and Related Materials*, 13(11-12) :2092 – 2095, 2004. Proceedings of the 9th International Conference on New Diamond Science and Technology (ICNDST-9). (Cité en page 67.)
- [159] E. Bustarret, E. Gheeraert, and K. Watanabe. Optical and electronic properties of heavily boron-doped homo-epitaxial diamond. *physica status solidi (a)*, 199(1) :9–18, 2003. (Cité en pages 67 et 75.)

- [160] J. Bousquet, G. Chicot, D. Eon, and E. Bustarret. Spectroscopic ellipsometry of homoepitaxial diamond multilayers and delta-doped structures. *Applied Physics Letters*, 104(2) :021905, January 2014. (Cité en page 74.)
- [161] Philipp Achatz. *Superconductivity in diamond and related materials*. Theses, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, November 2008. (Cité en page 75.)
- [162] P. Gonon, A. Deneuve, F. Fontaine, E. Gheeraert, A. Campargue, M. Chenevier, and S. Rodolphe. Chemical vapor deposition of B-doped polycrystalline diamond films : Growth rate and incorporation efficiency of dopants. *Journal of Applied Physics*, 78(12), 1995. (Cité en page 96.)
- [163] E Gheeraert, A Deneuve, and J Mambou. Influence of diborane on the growth rate and phase stability of diamond films. *Carbon*, 37(1) :107 – 111, 1999. (Cité en pages 96, 105 et 110.)
- [164] G. Chicot, T. N. Tran Thi, A. Fiori, F. Jomard, E. Gheeraert, E. Bustarret, and J. Pernot. Hole transport in boron delta-doped diamond structures. *Applied Physics Letters*, 101(16), 2012. (Cité en page 102.)
- [165] Pierre-Nicolas Volpe, Jean-Charles Arnault, Nicolas Tranchant, Gauthier Chicot, Julien Pernot, François Jomard, and Philippe Bergonzo. Boron incorporation issues in diamond when tmb is used as precursor : Toward extreme doping levels. *Diamond and Related Materials*, 22 :136–141, February 2012. (Cité en pages 103 et 104.)
- [166] R. Issaoui, J. Achard, F. Silva, A. Tallaire, A. Tardieu, A. Gicquel, M. A. Pinault, and F. Jomard. Growth of thick heavily boron-doped diamond single crystals : Effect of microwave power density. *Applied Physics Letters*, 97(18) :182101, November 2010. (Cité en page 104.)
- [167] C. Mer-Calfati, N. Tranchant, P. N. Volpe, F. Jomard, S. Weber, P. Bergonzo, and J. C. Arnault. Sharp interfaces for diamond delta-doping and SIMS profile modelling. *Materials Letters*, 115 :283–286, January 2014. (Cité en page 104.)
- [168] Takashi Inushima, Rinat F. Mamin, and Hiromu Shiomi. Impurity band structure of boron-doped homoepitaxial diamond. *Phys. Rev. B*, 79 :045210, Jan 2009. (Cité en page 104.)
- [169] A. Ogasawara, T. Inushima, T. Shiraishi, S. Ohya, S. Karasawa, and H. Shiomi. Optical and electrical investigation of boron-doped homoepitaxial diamond. *Diamond and Related Materials*, 6(5-7) :835 – 838, 1997. (Cité en page 104.)
- [170] Norio Tokuda, Hitoshi Umezawa, Takeyasu Saito, Kikuo Yamabe, Hideyo Okushi, and Satoshi Yamasaki. Surface roughening of diamond (001) films during homoepitaxial growth in heavy boron doping. *Diamond and Related Materials*, 16(4-7) :767 – 770, 2007. Proceedings of Diamond 2006, the 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide Diamond 2006. (Cité en pages 104 et 105.)
- [171] Koichi Ushizawa, Kenji Watanabe, Toshihiro Ando, Isao Sakaguchi, Mikka Nishitani-Gamo, Yoichiro Sato, and Hisao Kanda. Boron concentration dependence of raman spectra on (100) and (111) facets of b-doped cvd diamond. *Diamond and Related Materials*, 7(11?12) :1719 – 1722, 1998. (Cité en page 104.)



- [172] D. Takeuchi, N. Tokuda, M. Ogura, and S. Yamasaki. Photoelectron emission from heavily b-doped homoepitaxial diamond films. *Diamond and Related Materials*, 17(4-5) :813 – 816, 2008. {NDNC} 2007 Proceedings of the International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2007. (Cité en page 104.)
- [173] Shannon Nicley Demlow, Robert Rechenberg, and Timothy Grotjohn. The effect of substrate temperature and growth rate on the doping efficiency of single crystal boron doped diamond. *Diamond and Related Materials*, 49(0) :19 – 24, 2014. (Cité en page 104.)
- [174] Hiromu Shiomi, Yoshiki Nishibayashi, and Naoji Fujimori. Characterization of boron-doped diamond epitaxial films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(7R) :1363, 1991. (Cité en page 104.)
- [175] Slimane Ghodbane. *Réalisation, étude et optimisation de couches minces de diamant dopées au bore en vue de leur utilisation comme électrodes pour la réduction des nitrates*. PhD thesis, 2007. (Cité en pages 105 et 107.)
- [176] Clément Hébert. *Matrices de microélectrodes tout diamant et composites diamant/nanotubes de carbone pour la neurophysiologie : du matériau aux composants d'interface*. Theses, Université de Grenoble, November 2012. (Cité en pages 105, 107 et 111.)
- [177] Norio Tokuda, Hitoshi Umezawa, Takeyasu Saito, Kikuo Yamabe, Hideyo Okushi, and Satoshi Yamasaki. Surface roughening of diamond (001) films during homoepitaxial growth in heavy boron doping. *Diamond and Related Materials*, 16(4-7) :767–770, April 2007. (Cité en page 105.)
- [178] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, and P. Koidl. Oriented {CVD} diamond films : twin formation, structure and morphology. *Diamond and Related Materials*, 3(4-6) :373 – 381, 1994. Proceedings of the 4th European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Materials. (Cité en page 107.)
- [179] Kazuki Ohtsuka, Kazuhiro Suzuki, Atsuhito Sawabe, and Tadao Inuzuka. Epitaxial growth of diamond on iridium. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(8B) :L1072, 1996. (Cité en page 107.)
- [180] M. Schreck, Th. Bauer, S. Gsell, F. Hörmann, H. Bielefeldt, and B. Stritzker. Domain formation in diamond nucleation on iridium. *Diamond and Related Materials*, 12(3-7) :262–267, March 2003. (Cité en page 107.)
- [181] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, 124 :1866–1878, Dec 1961. (Cité en page 109.)
- [182] Peter Y. Yu and Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. (Cité en page 109.)
- [183] E. Gheeraert, P. Gonon, A. Deneuville, L. Abello, and G. Lucazeau. Effect of boron incorporation on the quality of mpcvd diamond films. *Diamond and Related Materials*, 2(57) :742–745, April 1993. (Cité en page 109.)
- [184] M. Bernard, C. Baron, and A. Deneuville. About the origin of the low wave number structures of the raman spectra of heavily boron doped diamond films. *Diamond and Related Materials*, 13(48) :896–899, April 2004. (Cité en page 109.)

- [185] P.W. May, W.J. Ludlow, M. Hannaway, P.J. Heard, J.A. Smith, and K.N. Rosser. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. *Diamond and Related Materials*, 17(2) :105 – 117, 2008. (Cité en page 109.)
- [186] S. Ghodbane, F. Omn s, and C. Agn s. A cathodoluminescence study of boron doped 111-homoepitaxial diamond films. *Diamond and Related Materials*, 19(4) :273 – 278, 2010. (Cité en page 110.)
- [187] *Thin Film diamond I*. Semiconductors and semimetals. C. E. Nebel & J. Ristein, 2003. (Cité en page 110.)
- [188] M. P. Alegre, D. Araújo, A. Fiori, J. C. Pinero, F. Lloret, M. P. Villar, P. Achatz, G. Chicot, E. Bustarret, and F. Jomard. Critical boron-doping levels for generation of dislocations in synthetic diamond. *Applied Physics Letters*, 105(17) :173103, October 2014. (Cité en page 111.)
- [189] Ying-Gang Lu, Stuart Turner, Johan Verbeeck, Stoffel D. Janssens, Patrick Wagner, Ken Haenen, and Gustaaf Van Tendeloo. Direct visualization of boron dopant distribution and coordination in individual chemical vapor deposition nanocrystalline B-doped diamond grains. *Applied Physics Letters*, 101(4) :041907, July 2012. (Cité en page 114.)
- [190] D. C. Look. Two-layer hall-effect model with arbitrary surface-donor profiles : application to ZnO. *Journal of Applied Physics*, 104(6) :063718, September 2008. (Cité en page 125.)
- [191] J. P. Goss and P. R. Briddon. Theory of boron aggregates in diamond : First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 73 :085204, Feb 2006. (Cité en page 128.)
- [192] H. Mukuda, T. Tsuchida, A. Harada, Y. Kitaoka, T. Takenouchi, Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, T. Oguchi, and H. Kawarada. Microscopic evidence for evolution of superconductivity by effective carrier doping in boron-doped diamond : <sup>11</sup>B NMR study. *Physical Review B*, 75(3) :033301, January 2007. (Cité en pages 128 et 146.)
- [193] J. P. Goss, P. R. Briddon, R. Jones, Z. Teukam, D. Ballutaud, F. Jomard, J. Chevallier, M. Bernard, and A. Deneuville. Deep hydrogen traps in heavily b-doped diamond. *Phys. Rev. B*, 68 :235209, Dec 2003. (Cité en page 128.)
- [194] M. Werner, R. Locher, W. Kohly, D.S. Holmes, S. Klose, and H.J. Fecht. The diamond irvin curve. *Diamond and Related Materials*, 6(24) :308 – 313, 1997. (Cité en pages 128 et 129.)
- [195] Kunio Tsukioka and Hideyo Okushi. Hall mobility and scattering mechanism of holes in boron-doped homoepitaxial chemical vapor deposition diamond thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(11R) :8571, 2006. (Cité en page 129.)
- [196] Klaus Thonke. The boron acceptor in diamond. *Semiconductor Science and Technology*, 18(3) :S20, March 2003. (Cité en page 129.)
- [197] V. Mortet, M. Daenen, T. Teraji, A. Lazea, V. Vorlicek, J. D’Haen, K. Haenen, and M. D’Olieslaeger. Characterization of boron doped diamond epilayers grown in a nirim type reactor. *Diamond and Related Materials*, 17(7-10) :1330 – 1334, 2008. Proceedings of Diamond 2007, the 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide. (Cité en page 129.)



- [198] Majdi Saman Hallén Anders Linnarsson Margareta Schöner Adolf Twitchen Daniel Isberg Jan Gabrysch, Markus. Compensation in boron-doped CVD diamond. *physica status solidi (a)*, 205(9) :2190–2194, 2008. (Cité en page 129.)
- [199] Gauthier Chicot. *Field effect in boron doped diamond*. Theses, Université de Grenoble, December 2013. (Cité en pages 128 et 129.)
- [200] J. Pernot, P. N. Volpe, F. Omnès, P. Muret, V. Mortet, K. Haenen, and T. Teraji. Hall hole mobility in boron-doped homoepitaxial diamond. *Physical Review B*, 81(20) :205203, May 2010. (Cité en pages 128 et 129.)
- [201] Hans von Känel. Electrical characterization of gaas materials and devices, by d. c. look, wiley, chichester 1989, x, 280 pp., bound, £ 35.95, isbn 0 7471 91702-8. *Advanced Materials*, 3(3) :171–172, 1991. (Cité en page 128.)
- [202] Richard S. Balmer, Ian Friel, Steven Hepplestone, Jan Isberg, Michael J. Uren, Matthew L. Markham, Nicola L. Palmer, James Pilkington, Paul Huggett, Saman Majdi, and Richard Lang. Transport behavior of holes in boron delta-doped diamond structures. *Journal of Applied Physics*, 113(3) :033702, January 2013. (Cité en page 129.)
- [203] Kazushi Hayashi, Sadanori Yamanaka, Hideyuki Watanabe, Takashi Sekiguchi, Hideyo Okushi, and Koji Kajimura. Investigation of the effect of hydrogen on electrical and optical properties in chemical vapor deposited on homoepitaxial diamond films. *Journal of Applied Physics*, 81(2) :744–753, January 1997. (Cité en page 136.)
- [204] Claire Marrache-Kikuchi. *Effets dimensionnels dans un système désordonné au voisinage des transitions métal-isolant et supraconducteur-isolant*. phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, February 2006. (Cité en pages 136 et 142.)
- [205] Olivier Crauste. *Étude des transitions de phases quantiques supraconducteur – isolant, métal – isolant dans des matériaux amorphes désordonnés proches de la dimension 2*. phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, December 2010. (Cité en pages 136 et 142.)
- [206] D. Belitz and T. R. Kirkpatrick. The Anderson-Mott transition. *Reviews of Modern Physics*, 66(2) :261–380, April 1994. (Cité en pages 139 et 140.)
- [207] J. T. Chayes, L. Chayes, Daniel S. Fisher, and T. Spencer. Finite-size scaling and correlation lengths for disordered systems. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :2999–3002, Dec 1986. (Cité en page 139.)
- [208] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 70 :1039–1263, Oct 1998. (Cité en page 139.)
- [209] S. V. Kravchenko, G. V. Kravchenko, J. E. Furneaux, V. M. Pudalov, and M. D'Iorio. Possible metal-insulator transition at  $B = 0$  in two dimensions. *Phys. Rev. B*, 50 :8039–8042, Sep 1994. (Cité en page 142.)
- [210] Dragana Popović, A. B. Fowler, and S. Washburn. Metal-insulator transition in two dimensions : Effects of disorder and magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :1543–1546, Aug 1997. (Cité en page 142.)
- [211] P. T. Coleridge, R. L. Williams, Y. Feng, and P. Zawadzki. Metal-insulator transition at  $b = 0$  in  $p$ -type sige. *Phys. Rev. B*, 56 :R12764–R12767, Nov 1997. (Cité en page 142.)

- [212] J. Lam, M. D'Iorio, D. Brown, and H. Lafontaine. Scaling and the metal-insulator transition in Si/SiGe quantum wells. *Phys. Rev. B*, 56 :R12741–R12743, Nov 1997. (Cité en page 142.)
- [213] M. Y. Simmons, A. R. Hamilton, M. Pepper, E. H. Linfield, P. D. Rose, D. A. Ritchie, A. K. Savchenko, and T. G. Griffiths. Metal-insulator transition at  $B = 0$  in a dilute two dimensional GaAs-AlGaAs hole gas. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :1292–1295, Feb 1998. (Cité en page 142.)
- [214] Y. Hanein, U. Meirav, D. Shahar, C. C. Li, D. C. Tsui, and Hadas Shtrikman. The metalliclike conductivity of a two-dimensional hole system. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :1288–1291, Feb 1998. (Cité en page 142.)
- [215] Y. Hanein, D. Shahar, J. Yoon, C. C. Li, D. C. Tsui, and Hadas Shtrikman. Observation of the metal-insulator transition in two-dimensional  $n$ -type gaas. *Phys. Rev. B*, 58 :R13338–R13340, Nov 1998. (Cité en page 142.)
- [216] S. J. Papadakis and M. Shayegan. Apparent metallic behavior at  $b = 0$  of a two-dimensional electron system in alas. *Phys. Rev. B*, 57 :R15068–R15071, Jun 1998. (Cité en page 142.)
- [217] Ali Yazdani and Aharon Kapitulnik. Superconducting-Insulating Transition in Two-Dimensional aMoGe thin films. *Physical Review Letters*, 74(15) :3037–3040, April 1995. (Cité en page 142.)
- [218] Serena Eley, Sarang Gopalakrishnan, Paul M. Goldbart, and Nadya Mason. Approaching zero-temperature metallic states in mesoscopic superconductor-normal-superconductor arrays. *Nature Physics*, 8(1) :59–62, January 2012. (Cité en page 142.)
- [219] Adrien Allain, Zheng Han, and Vincent Bouchiat. Electrical control of the superconducting-to-insulating transition in graphene-metal hybrids. *Nature Materials*, 11(7) :590–594, July 2012. (Cité en page 142.)
- [220] Yamaguchi Takahide, Hiroyuki Okazaki, Keita Deguchi, Shinya Uji, Hiroyuki Takeya, Yoshihiko Takano, Hidetoshi Tsuboi, and Hiroshi Kawarada. Quantum oscillations of the two-dimensional hole gas at atomically flat diamond surfaces. *Phys. Rev. B*, 89 :235304, Jun 2014. (Cité en page 142.)
- [221] K. Kádas, L. Vitos, and R. Ahuja. Theoretical evidence of a superconducting transition in doped silicon and germanium driven by a variation of chemical composition. *Applied Physics Letters*, 92(5) :052505, February 2008. (Cité en page 147.)
- [222] D. G. Naugle and R. E. Glover. Size dependence of the superconducting transition temperature. *Physics Letters A*, 28(9) :611–612, February 1969. (Cité en page 152.)
- [223] J. Simonin. Surface term in the superconductive ginzburg-landau free energy : Application to thin films. *Phys. Rev. B*, 33 :7830–7832, Jun 1986. (Cité en page 152.)
- [224] S. Kurihara, S. Kitagoh, M. Watanabe, R. Nomura, R. Kanomata, Y. Takano, T. Yamaguchi, and H. Kawarada. The properties of supraconducting heavily boron doped diamond (111) films with  $T_c$  above 10k. volume P4-12, 2011. (Cité en page 152.)
- [225] M. Tinkham. *Introduction to supereconductivity*. Dover publications edition, 1996. (Cité en page 154.)

- [226] Pg Degennes. Behavior of Dirty Superconductors in High Magnetic Fields. *Physik Der Kondensiterten Materie*, 3(2) :79–+, 1964. WOS :A19646015600001. (Cité en page 154.)
- [227] M. Tinkham. Effect of Fluxoid Quantization on Transitions of Superconducting Films. *Physical Review*, 129(6) :2413–&, 1963. WOS :A19631491C00066. (Cité en pages 155 et 156.)
- [228] V.P. Mineev. General expression for the angular dependence of the critical field in layered superconductors. *Phys. Rev. B*, 65 :012508, Dec 2001. (Cité en page 155.)
- [229] L. G. Aslamasov and A. I. Larkin. The influence of fluctuation pairing of electrons on the conductivity of normal metal. *Physics Letters A*, 26(6) :238–239, February 1968. (Cité en page 156.)
- [230] Kazumi Maki. The Critical Fluctuation of the Order Parameter in Type-II Superconductors. *Progress of Theoretical Physics*, 39(4) :897–906, April 1968. (Cité en page 156.)
- [231] Richard S. Thompson. Microwave, flux flow, and fluctuation resistance of dirty type-ii superconductors. *Phys. Rev. B*, 1 :327–333, Jan 1970. (Cité en page 156.)
- [232] Gufei Zhang, Monika Zeleznik, Johan Vanacken, Paul W. May, and Victor V. Moshchalkov. Metal–bosonic insulator–superconductor transition in boron-doped granular diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :077001, Feb 2013. (Cité en page 159.)
- [233] A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, J. M. Pearce, C. R. Wronski, R. W. Collins, Xunming Deng, and Gautam Ganguly. Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet : Applications in thin film photovoltaics. *Journal of Applied Physics*, 92(5), 2002. (Cité en page 173.)
- [234] D.A.G Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von substanzen. i. dielektrizitatskonstanten und leitfaahigkeiten der mischkorper aus isotropen substanzen. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 24 :636–679, 1935. (Cité en page 175.)
- [235] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi. Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. *Applied Optics*, 20(1) :26–30, January 1981. (Cité en page 175.)

---

**Résumé :** Ce manuscrit de thèse présente une étude expérimentale des propriétés optiques, électroniques et structurales du diamant fortement dopé au bore. Ce semi-conducteur à large bande interdite peut être synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPCVD). Il est intrinsèquement isolant mais devient métallique, voire supraconducteur conventionnel par dopage de type *p*. Ce travail s'articule autour de trois grands axes :

Le premier concerne le développement de l'ellipsométrie spectroscopique pour la caractérisation de couches de diamant monocristallin. Dans un premier temps, des modèles optiques ont été développés afin de déduire les épaisseurs, résistivités et concentrations de porteurs de plusieurs séries d'échantillons mesurées *ex situ*. Ces valeurs ont été confrontées à celles obtenues par le biais de mesures SIMS (Spectroscopie par Emission d'ion Secondaires) et de transport électronique. Une masse effective optique des porteurs a pu ainsi être évaluée. Dans un second temps, cette technique a été mise en oeuvre *in situ* sur le réacteur. L'influence de la température et de la géométrie de la chambre de réaction a été évaluée et des suivis de croissance en temps réel sont présentés.

Le second axe porte sur la synthèse des échantillons et l'optimisation des paramètres de croissance. Dans cette partie, nous révélons la présence d'un transitoire dans l'incorporation du bore conduisant à une inhomogénéité de dopage des échantillons. Une augmentation de l'incorporation du bore avec le débit a également été observée pour la première fois. Enfin, la détérioration de la qualité cristalline du diamant, au delà d'une concentration critique d'atomes de bore, est identifiée et discutée.

Le troisième et dernier axe de ces travaux de recherche, est dédié à l'investigation des propriétés électroniques du diamant fortement dopé par magnéto-transport de 300 K à 50 mK. Dans un premier temps, l'importance de la méso-structuration de croix de Hall lors des mesures de transport est mise en évidence. L'utilisation d'une géométrie « maîtrisée », permet en effet de limiter les courants parasites dus à l'inhomogénéité de dopage des couches. Nous avons ainsi pu construire un diagramme de phase différent de celui qui avait été rapporté dans la littérature. Une phase métallique et non supraconductrice a été mise en évidence pour la première fois. Une étude de la transition métal-isolant est présentée, et les exposants critiques issus de sa modélisation sont discutés. L'étude de l'état supraconducteur enfin, nous a permis d'aboutir à une nouvelle dépendance de la température de transition ( $T_c$ ) avec le dopage. Cette dernière est comparée aux calculs *ab initio* de la littérature. Aucune réduction de la  $T_c$  avec l'épaisseur n'a en revanche été observée dans la gamme des couches synthétisées à savoir de 10 nm à 2  $\mu\text{m}$ .

**Mots clés :**

Diamant, Dépôt MPCVD, Ellipsométrie Spectroscopique, Transition Métal-Isolant, Supraconductivité

---

---

**Abstract :** This PhD thesis reports on an experimental study of optical, electronic and structural properties of heavily boron-doped diamond. This wide bandgap semiconductor can be synthesized by Plasma Enhanced Chemical Vapor (MPCVD). Diamond is an insulator that may turn metallic and even superconductor (conventional) upon *p*-type doping. This work can be divided into three main parts :

The first one involves the development of spectroscopic ellipsometry for characterizing single crystal diamond epilayers. First, optical models have been developed to derive the thickness, resistivity and carrier concentrations of several sets of samples measured *ex situ*. These values were then compared to those obtained through SIMS profiles (Secondary Ion Mass Spectroscopy) and transport measurements. As a result, an optical effective mass of carriers was determined. Second, this technique has been implemented to be set up *in situ* on the reactor. The influence of the temperature and the geometry of the growth chamber has been evaluated, and real time growth monitoring was achieved.

The second part is related to the sample synthesis and optimization of growth parameters. In this section, we reveal the presence of a transient regime in the boron incorporation leading to a doping inhomogeneity. An increase of boron incorporation with the gas flow was also observed for the first time. Finally, the deterioration of the crystalline structure of diamond, above a critical dopant concentration, was identified and discussed.

The third axis of this research is dedicated to the investigation of the electronic properties of heavily doped diamond by magneto-transport from 300 K to 50 mK. First, the importance of the Hall bar mesa patterning for transport measurements is stressed. The use of a ?controlled? geometry limited parasitic currents associated with doping inhomogeneities. Thus we could construct a new phase diagram, differing from previous reports in the literature. A metallic and non-superconducting layer has been unveiled for the first time. A study of the metal-insulator transition is reported and the critical exponents deduced from its modelling are discussed. Finally, the study of the superconducting state revealed a new dependence of the transition temperature ( $T_c$ ) on doping which is compared with *ab initio* calculations. However, not any significant reduction of  $T_c$  was observed when the layer thickness dropped from 2  $\mu\text{m}$  to 10 nm.

**Keywords :** Diamond, MPCVD growth, Spectroscopic ellipsometry, Metal-Insulator Transition, Superconductivity

---